



UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR

JIMMY PRASAKIS

**COMPARAISON DE DIFFÉRENTS AGENTS SÉQUESTRANTS ET
OPTIMISATION DU PRÉTRAITEMENT D'UNE PÂTE THERMOMÉCANIQUE**

JUIN 1993

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

RÉSUMÉ

Divers prétraitements d'une pâte thermomécanique ont été effectués dans le but d'étudier l'efficacité de chélation d'agents séquestrants commerciaux DTPA, EDTA et DTPMPA. Les paramètres étudiés sont la consistance, la température, le temps de rétention et le pH. Le moyen utilisé pour mesurer l'efficacité des agents séquestrants a été la spectroscopie d'absorption atomique suite à une digestion acide des cendres obtenues après calcination. Le blanchiment des pâtes a également été réalisé avec l'hydrosulfite de sodium et le peroxyde d'hydrogène alcalin à titre de contrôle au niveau de l'efficacité du prétraitement. La blancheur, la coordonnée b^* , et le peroxyde résiduel ont été mesurés afin de quantifier l'efficacité de blanchiment. Le comportement des ions du fer, du cuivre, et du manganèse a été étudié. La consistance, la température et le temps de rétention au prétraitement n'affectent pas la séquestration du manganèse dans les limites étudiées dans ce projet. Cependant, le pH est un facteur important lors de la chélation des divers métaux. Les agents commerciaux DTPA et EDTA démontrent une plus grande capacité de chélation pour les ions du fer, du cuivre, et du manganèse aux pH situés entre 5 et 7.5. Les produits méthylènes phosphoniques ont montré une meilleure chélation du manganèse à pH alcalin. Les concentrations

de fer et de cuivre sont minimisées à 30 et 1.5 ppm respectivement avec une concentration de 0.5% en agent conventionnel (DTPA et EDTA) et un pH de 5. Le prétraitement améliore le blanchiment au peroxyde d'une pâte thermomécanique, augmentant ainsi la blancheur ISO et diminuant le peroxyde consommé et la coordonnée b^* de la pâte. Le prétraitement réduit également les coûts de blanchiment de moitié et permet d'atteindre une blancheur plus élevée. Le blanchiment à l'hydrosulfite n'est pas, par contre, amélioré par le prétraitement pour le type de pâte étudié. La consistance de la pâte lors de ce type de blanchiment n'affecte pas la blancheur finale de la pâte.

REMERCIEMENTS

Par la présente, je désire témoigner toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, M. Claude Daneault, pour l'orientation de mon projet et les conseils précieux qu'il m'a apporté.

Je remercie également mon co-directeur, M. Jacques L. Valade, pour son aide du point de vue académique.

Je désire également adresser mes plus sincères remerciements à Madame Céline Leduc pour sa constante collaboration tout au long de ce projet.

Finalement, je voudrais remercier les compagnies Clough Chemicals, Dow Chemicals, et Monsanto pour m'avoir permis d'utiliser leurs produits ainsi que la compagnie Kruger de Trois-Rivières pour m'avoir fourni la pâte.

Je tiens également à remercier le Conseil National de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada et le Ministère des Forêts du Québec pour leur contribution financière.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
1. INTRODUCTION	1
2. THÉORIE	4
2.1- Complexes et Ligands	4
2.1.1- Ligands multidentates	8
2.1.2- Ions aqueux	8
2.1.3- L'effet chélate	9
2.1.4- Conséquences structurales et thermodynamiques d'orbitales <i>d</i> non-remplies	13
2.1.4.1- Effet thermodynamique de la séparation des orbitales- <i>d</i>	13
2.1.5- Les métaux de transition	14
2.1.5.1- Le manganèse	14
2.1.5.2- Le fer	17

	v
2.1.5.3- Le cuivre	18
2.2- Blanchiment des pâtes à haut rendement	20
2.2.1- Hydrosulfite de sodium	21
2.2.2- Peroxyde d'hydrogène	23
2.2.3- Séquence de blanchiment	26
2.3- Décomposition du peroxyde d'hydrogène	27
2.3.1- Alcalinité Excessive	27
2.3.2- Le sulfite de sodium	28
2.3.3- Décomposition catalytique par les ions métalliques	29
2.4- Séquestration des ions métalliques	31
2.4.1- Agents séquestrants	31
2.4.2- Agents stabilisateurs	36
2.5- Mesure quantitative des ions métalliques	39
2.5.1- La spectroscopie d'absorption atomique	40
2.5.2- Le spectrophotomètre d'absorption atomique	41
 3- MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	 43
3.1- Essais de prétraitement	43
3.1.1- Prétraitement de la pâte	43
3.1.2- Préparation des échantillons	46
3.1.3- Analyse quantitative des ions métalliques	48
3.2- Blanchiment des pâtes	49
3.2.1- Peroxyde d'hydrogène	49
3.2.2- Hydrosulfite de sodium	50
3.2.3- Mesure de blancheur et coordonnées L*,a*,b*	51
 4- RÉSULTATS ET DISCUSSION	 53
4.1- Séquestration des ions métalliques	53

4.1.1- Efficacités des différents agents	53
4.1.1.1- Le fer	54
4.1.1.2- Le cuivre	56
4.1.1.3- Le manganèse	60
4.1.2- Effet des paramètres de prétraitement	64
4.1.2.1- Effet de la consistance de la pâte	66
4.1.2.2- Effet de la température de chélation	67
4.1.2.3- Effet du temps de rétention	68
4.1.2.4- Effet du pH à la chélation	70
4.2- Essais de blanchiment	73
4.2.1- Effet de la chélation sur les propriétés optiques	73
4.2.1.1- La Blancheur ISO	74
4.2.1.2- La coordonnée b^*	74
4.2.2- Mesures de l'efficacité de blanchiment pour les pâtes écruës et prétraitées	77
4.2.2.1- Blanchiment au peroxyde	78
4.2.2.1.1- Blancheur ISO	78
4.2.2.1.2- La coordonnée b^*	79
4.2.2.2- Blanchiment à l'hydrosulfite	80
 5- ANALYSE DE RENTABILITÉ DE L'INCORPORATION D'UN STADE DE PRÉTRAITEMENT	82
5.1- Analyse des coûts de blanchiment	82
5.2- Équipements	84
 6- CONCLUSION	89
 7- RÉFÉRENCES	92

LISTE DES TABLEAUX

- 1.1- Enthalpies d'hydratation pour les ions métalliques
- 1.2- Facteurs influençant la stabilité des complexes
- 3.1- Conditions expérimentales de prétraitement pour l'étape de chélation avec différents agents séquestrants
- 3.2- Conditions expérimentales de prétraitement pour la détermination des conditions optimales de prétraitement
- 3.3- Conditions expérimentales de blanchiment pour les essais de blanchiment avec et sans étape de chélation
- 3.4- Conditions expérimentales de blanchiment pour les essais de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium avec et sans étape de chélation.
- 5.1- Coûts des produits utilisés pour le blanchiment au peroxyde

LISTE DES FIGURES

- 1.1- Types de chélates
- 1.2 Énergies d'hydratation et de réseau
- 1.3- Corrélation entre la stabilité des chélates DTPA-métal et le pH
- 2.1- Quinone méthoxylique
- 2.2- Réaction de réduction des chromophores de la lignine
- 2.3- Réaction d'oxydation des chromophores de la lignine
- 2.4- Dissociation du peroxyde en fonction du pH
- 2.5- Relation entre la blancheur ISO et la concentration de produit chimique ajouté
- 2.6- Structure du DTPA
- 2.7- Structure de l'EDTA
- 2.8- Structure du DTTA
- 2.9- Structure du NTA

2.10- Structure du DTPMPA

2.11- Principe de la transition électronique des atomes

2.12- Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique

3.1- Procédure d'analyse utilisée

3.2- Coordonnées de couleurs L^* , a^* , b^* (CIE Lab)

4.1- Concentration du fer en fonction de la concentration en DTPA et EDTA

4.2- Concentration du fer en fonction de la concentration en [DTPA+DTTA] et [EDTA+NTA]

4.3- Concentration du fer en fonction de la concentration en DTPMPA

4.4- Concentration du cuivre en fonction de la concentration en DTPA et EDTA

4.5- Concentration du cuivre en fonction de la concentration en [DTPA+DTTA] et [EDTA+NTA]

4.6- Concentration du cuivre en fonction de la concentration en DTPMPA

4.7- Concentration du manganèse en fonction de la concentration en DTPA et EDTA

4.8- Concentration du manganèse en fonction de la concentration en [DTPA+DTTA] et [EDTA+NTA]

4.9- Concentration du manganèse en fonction de la concentration en DTPMPA

- 4.10- Comparaison entre le DTPA et le [DTPA+DTTA]
- 4.11- Comparaison entre l'EDTA et le [EDTA+NTA]
- 4.12- Corrélation entre la consistance de la pâte au prétraitement et la concentration résiduelle en manganèse
- 4.13- Corrélation entre la température au prétraitement et la concentration résiduelle en manganèse
- 4.14- Corrélation entre le temps de rétention du prétraitement et la concentration résiduelle en manganèse
- 4.15- Relation entre la concentration résiduelle en manganèse et le pH du prétraitement au DTPA
- 4.16- Relation entre la concentration résiduelle en manganèse et le pH du prétraitement à l'EDTA
- 4.17- Relation entre la concentration résiduelle en manganèse et le pH du prétraitement au DTPMPA
- 4.18- Blancheurs ISO pour les pâtes écrue, Q, P, et QP
- 4.19- Coordonnées b^* pour les pâtes écrue, Q, P, et QP
- 4.20- Pourcentages de peroxyde consommé pour les pâtes P, QP_D et QP_E
- 4.21- Relation entre la blancheur ISO et le peroxyde ajouté et consommé
- 4.22- Relation entre la coordonnée b^* et le peroxyde ajouté

4.23- Blancheurs obtenues après le stade Y pour des pâtes prétraitées

5.1- Relation entre la blancheur ISO et le coût de blanchiment

5.2- Diagramme d'écoulement d'un procédé de blanchiment au peroxyde ayant une étape de prétraitement de la pâte

1- INTRODUCTION

L'industrie des pâtes et papiers a grandement évolué depuis plusieurs années. Au cours des années 60, les pâtes chimiques écrues et blanchies étaient les plus utilisées en raison de leur qualité et de leur haut niveau de blancheur. Par contre, deux désavantages existent au niveau de la fabrication de ce type de pâte:

- 1) Les produits chimiques utilisés dissolvent une grande partie de la matière première, résultant en un rendement faible (45-50%).
- 2) Le procédé de blanchiment de cette pâte est **polluant** en raison des agents chlorés employés.

Avec l'augmentation des coûts de la matière première et le souci pour le développement d'un environnement sain, les procédés de mise en pâte à haut rendement ont été développés. Au début des années soixante-dix, les pâtes thermomécaniques et chimicothermomécaniques ont fait leur apparition. Ces pâtes sont produites à plus faible coût et leur rendement surpasse de loin celui des pâtes chimiques. Les agents de blanchiment conventionnels pour ces types de pâte sont

l'hydrosulfite de sodium et le peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde d'hydrogène permet des gains de blancheur ISO de 15 à 18 points et l'hydrosulfite de 6 à 8 points.

En raison du coût élevé du peroxyde d'hydrogène, il est important de minimiser les réactions secondaires du peroxyde ne contribuant aucunement à blanchir la pâte. La réaction la plus néfaste étant celle de la décomposition catalytique en présence d'ions métalliques.

Objectif de l'étude

L'objectif de l'étude est d'optimiser le stade de prétraitement en définissant les conditions optimales de prétraitement.

Avant l'étape du blanchiment, la concentration en ions métalliques dans la pâte est réduite au moyen de la séquestration, laquelle constitue l'étape de prétraitement de la pâte. Une diminution de la décomposition du peroxyde et par conséquent, une augmentation de l'efficacité de blanchiment est alors observée. La première étape du présent travail consiste en une étude sur l'efficacité de désactivation des ions métalliques par des produits séquestrants. Le degré d'efficacité est mesuré par l'analyse de la concentration d'ions métalliques par

spectroscopie d'absorption atomique. Le second volet de l'étude porte sur l'efficacité de mélange des produits séquestrants. Des essais de blanchiment permettront de vérifier les performances de séquestration des divers produits.

Les résultats obtenus permettront également d'établir les conditions à respecter pour les produits ou mélange de produits séquestrants qui donneront la meilleur efficacité de prétraitement.

La partie théorique de ce travail comporte trois volets:

- 1) Le phénomène de complexation des ions métalliques
- 2) Le processus de blanchiment des pâtes à haut rendement et les divers types de décomposition du peroxyde
- 3) La mesure quantitative des ions métalliques

2- THÉORIE

Cette partie vise à approfondir les connaissances au niveau des étapes du prétraitement et du blanchiment de la pâte. Afin de quantifier l'efficacité du prétraitement, des mesures quantitatives des ions métalliques doivent être effectuées.

2.1- Complexes et Ligands

Pour mieux comprendre la notion de complexation, quelques définitions en chimie inorganique doivent être retenues :

Complexe : une molécule ou un ion complexe est une espèce chimique dans laquelle un atome (A) est lié à un nombre d'atomes (B) ou à un nombre de groupes d'atomes (C) qui excèdent la charge ou le degré d'oxydation de l'atome (1).

Ligand : une molécule ou un ion qui possède au moins une paire d'électrons donneurs. Dans la définition précédente, les espèces (B) et (C) sont des ligands. Ces ligands peuvent aussi être appelés bases de Lewis. Ce sont en effet des

nucléophiles(1,2).

Il existe deux classes de ligands :

1. Les *Ligands donneurs, simples* ou *classiques*, agissent en tant que donneurs d'une paire d'électrons à des molécules ou ions accepteurs; ils forment des complexes avec tout type d'acides de Lewis, d'ions métalliques, ou de molécules.

2. Les *Ligands non-classiques*, liants- π ou ligands acides- π , forment des composés presque uniquement avec les atomes de transition(2). Cette interaction survient puisqu'il existe des propriétés spéciales du métal et du ligand. Le métal possède des orbitales *d* qui peuvent être utilisées dans la formation de liaisons. Le ligand ne possède pas seulement une capacité de *donneur* mais possède aussi des orbitales de type *accepteur*.

La différence peut être davantage illustrée par la comparaison entre une amine :NR₃ et une phosphine tertiaire :PR₃. Ces deux espèces peuvent agir en tant que bases envers les protons (H⁺), mais l'atome de phosphore (P) diffère de celui de l'azote (N) par son orbitale *d* vacante et de basse énergie. L'orbitale *d* la plus faible en énergie de l'azote est toutefois beaucoup trop élevée en énergie pour être

utilisée. Un autre exemple est celui du groupement CO, qui n'a aucune basicité mesurable, mais qui réagit grandement avec les métaux, comme le nickel, pour former des composés du genre Ni(CO)_4 .

Les ligands peuvent être classés électroniquement suivant le nombre d'électrons qui peuvent contribuer à l'atome central. Par conséquent, les atomes ou groupements qui peuvent former des liaisons covalentes simples sont des donneurs d'un électron (one-electron-donor) (ex.: F, SH, CH_3). Ainsi, les exemples pour des donneurs de deux électrons (two-electron-donor) sont NH_3 et H_2O . Les groupements qui peuvent à la fois former une liaison simple et donneur d'un électron sont appelés donneurs de trois électrons (three-electron-donor) (ex: CH_3COO^-). Finalement, le groupement éthylènediamine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) peut porter le nom de donneurs de quatre électrons (four-electron-donor).

Les ligands peuvent aussi être classés de façon structurale, c'est-à-dire, par le nombre de liaisons formées avec l'atome central. Un ligand pour lequel un seul atome se lie est appelé *unidentate*. [ex.: ligands dans $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$, AlCl_4^- , Fe(CN)_6^{3-}]. Lorsqu'un ligand se lie à deux atomes ou plus, il est considéré *bidentate*, *tridentate*, ... et est en effet *multidentate*. Lorsque les ligands *bidentates* se lient entièrement à un atome, on nomme cette structure *chélate*. La figure 1.1 illustre trois types de chélates. Le premier chélate est formé entre le métal et les doublets d'électrons

libres des deux atomes d'azote. Le second chélate est formé entre le métal, le doublet libre de l'azote et la charge négative de l'oxygène. Le dernier est formé entre le métal et les charges négatives des deux atomes d'oxygène. Ce sont ces formes de chélates que l'on retrouve dans la majorité des cas.

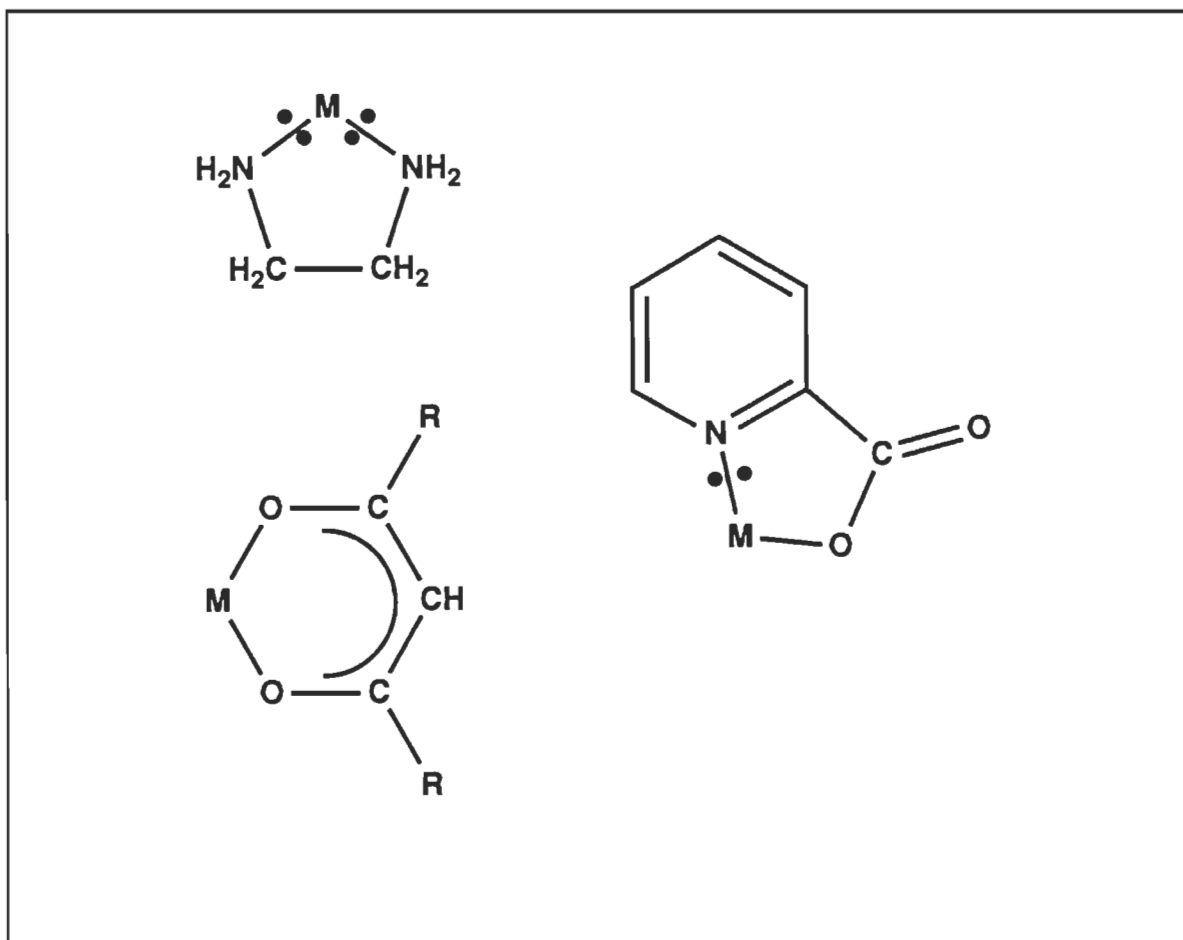


figure 1.1 Types de chélates

2.1.1- Ligands multidentates

Un exemple d'un ligand hexadentate bien connu est l'éthylène-diaminetétraacétate (EDTA)⁴⁻. L'EDTA forme des complexes solubles tellement stables que, par exemple, la précipitation de Ca^{2+} par l'ion oxalate en solution basique en est totalement empêchée(1). D'autres ligands multidentates bien connus sont les éthers couronnes et cryptates. Ce sont des ligands cycliques et polycycliques qui forment des complexes importants avec les ions alcalins et alcalino-terreux.

2.1.2- Ions aqueux

Les complexes de solvation des ions métalliques avec l'eau se nomment *ions aqueux*. Ce sont des ions métalliques qui se solubilisent lorsqu'ils forment des complexes avec l'eau. Tout processus de formation de complexes en milieu aqueux se résume par le déplacement d'un groupe de ligands (molécules d'eau) par un autre. À partir des cycles thermodynamiques, les enthalpies d'hydratation des ions métalliques peuvent être déterminées. Celles-ci se situent entre 200 et 4000 kJmol⁻¹ et indiquent que les interactions sont fortes entre l'eau et les ions métalliques. Le tableau 1.1 montre quelques enthalpies d'hydratation pour les ions métalliques.

ion métallique	enthalpie d'hydratation (kJmol ⁻¹)	ion métallique	enthalpie d'hydratation (kJmol ⁻¹)
H ⁺	-1091	Fe ²⁺	-1946
Na ⁺	-406	Co ²⁺	-1996
Mg ²⁺	-1921	Cu ²⁺	-2100
Ca ²⁺	-1577	Zn ²⁺	-2046
Ba ²⁺	-1305	Al ³⁺	-4665
Mn ²⁺	-1841	Fe ³⁺	-4330

Tableau 1.1 Enthalpies d'hydratation pour les ions métalliques

Il est donc important de comprendre le comportement des ions métalliques en solution aqueuse. Cette compréhension pourra servir à indiquer le nombre de molécules d'eau formant des liens directs métal-oxygène avec l'ion métallique central. En d'autres termes, si l'on considère l'ion comme étant un complexe aqueux $[M(H_2O)_x]^{n+}$ qui est plus ou moins solvaté, il sera utile de connaître le nombre de coordination x et la manière dont les x molécules d'eau sont placées autour de l'ion métallique à fin de prédire le comportement de ce dernier avec divers ligands(2).

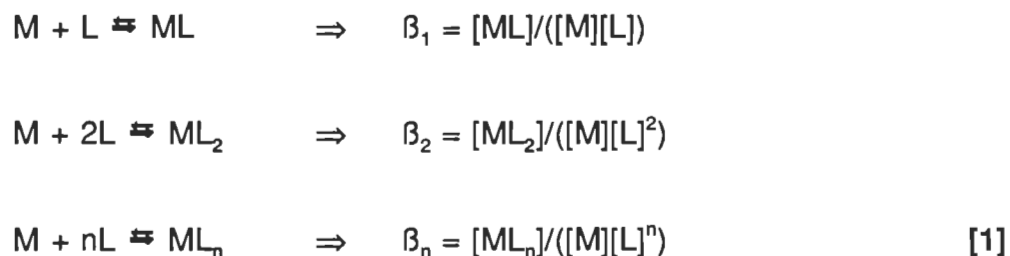
2.1.3- L'effet chélate

Le terme "effet chélate" réfère à l'augmentation en stabilité d'un système de

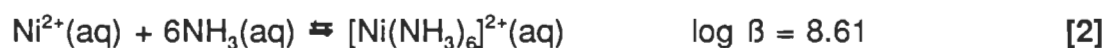
complexe contenant des anneaux à comparer à un système qui est similaire mais qui ne contient pas ou peu d'anneaux.

Avant de poursuivre, il faut d'abord définir les constantes d'équilibre β_n .

Soit les réactions suivantes:



Considérons donc les équilibres chimiques suivants:



Le système $[Ni en_3]^{2+}$ dans lequel trois anneaux sont formés est presque 10^{10} fois plus stable que celui dans lequel qu'il n'y a aucun anneau. Pour comprendre cet effet, il faut introduire les relations thermodynamiques suivantes:

$$dG^\circ = -RT \ln \beta$$

$$dG^\circ = dH^\circ - TdS^\circ$$

Lorsque β augmente, dG° diminue et puisque T est constante, une diminution de dG° peut provenir soit d'une diminution de dH° ou d'une augmentation de dS° . Puisque la différence des enthalpies entre les ligands $\text{NH}_3(\text{aq})$ (-57.3 kJmol^{-1}) et $\text{en}(\text{aq})$ (-56.5 kJmol^{-1}) (2) est faible par rapport à la différence en énergie libre, la contribution à l'abaissement en énergie libre provient grandement de l'augmentation de l'entropie du système (2).

En général, lorsque l'entropie du système est favorisée, le chélate se forme entre l'ion métallique et les ligands. Par contre, s'il existe un encombrement stérique qui augmente grandement l'enthalpie du système, il y aura compétition entre l'entropie et l'enthalpie, ce qui influencera grandement la formation et la stabilité du chélate. Le tableau 1.2 résume les facteurs influençant la stabilité des complexes (2). Un autre facteur affectant la stabilité des complexes est le champ électrostatique autour d'un ion. Parmi les complexes formés entre un ligand et un ion métallique comportant des degrés d'oxydation multiples, ceux dont le métal a le degré d'oxydation le plus élevé sont presque toujours les plus stables. Par exemple, l'hexacyanoferrate(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a un $p\beta$ de 8.3 alors que l'hexacyanoferrate(III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a un $p\beta$ de 31.0. Ceci est compréhensible si l'on admet que les ligands sont retenus par une charge électrostatique de l'ion central. Dans ce cas, l'ion Fe(III) est plus petit et plus chargé que l'ion Fe(II) .

EFFETS ENTHALPIQUES	EFFET ENTROPIQUES
Variation des forces de liaisons avec l'électronégativité des ions métalliques et des ligands	Nombre et dimension des anneaux dans les chélates
Effet du champ de ligand	Changement de solvatation lors de la formation du complexe
Répulsion stérique et électrostatique entre ligands	Disposition des anneaux des chélates
Effet relié à la conformation des ligands non-coordonnés	Variation d'entropie dans les ligands non-coordonnés.
Forces coulombiques concernant la formation d'anneaux dans les chélates	Effet résultant des différences dans les entropies de configuration des ligands dans le complexe
Enthalpie de solution des ligands	Entropie de solution des ligands
Variation de la force de liaison lorsque le ligand est chargé	Entropie de solution des ions métalliques coordonnés

Tableau 1.2 Facteurs influençant la stabilité des complexes

L'ordre de stabilité des complexes des ions métalliques de transition de charge +2, indépendamment du ligand, est relié au rayon ionique(1).

Ordre de stabilité : $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$

Rayon ionique M^{2+} (Å) : 0.91 0.83 0.82 0.78 0.69 0.74

2.1.4- Conséquences structurales et thermodynamiques d'orbitales *d* non-remplies

La chimie des métaux de transition diffère grandement de celle des groupes d'éléments communs en raison de la participation des orbitales *d* et *f* dans la liaison. Un aspect très particulier de ceux-ci réside dans le fait que ces orbitales sont à demi-remplies d'électrons et que l'orbitale *d* est divisée parfois en sous-orbitales, ce qui altère leur caractère liant(3).

2.1.4.1- Effet thermodynamique de la séparation des orbitales-*d*

Les électrons entrent dans des orbitales-*d* de différentes énergies lorsqu'on augmente de numéro atomique dans la série de transition. Ceci a pour effet de faire varier les niveaux de stabilités thermodynamiques. Des exemples de ce phénomène sont observés par les énergies d'hydratation et de réseau des dichlorures illustrés à la figure 1.2(2). Ces énergies sont celles obtenues d'après les équations suivantes:



De la figure, on observe que les points ne suivent pas la ligne qui montre le

comportement théorique pour ces types énergies. Dans ces deux réactions, les ions métalliques sont entourés de façon octaédrique par les ligands.

2.1.5- Les métaux de transition

La figure 1.3 illustre la stabilité de chélates formées entre le DTPA et les métaux de transition en fonction du pH pour des solutions aqueuses(4). L'on observe que la stabilité des chélates entre le DTPA et les métaux de transition dépend grandement du pH du système.

Comme on le constatera dans le prochain chapitre, les ions du fer, du cuivre, et du manganèse catalysent davantage les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

2.1.5.1- Le manganèse

Le plus haut degré d'oxydation du manganèse correspond au nombre total d'électrons dans les couches 3d et 4s. Ce degré d'oxydation VII est obtenu seulement avec les composés oxo, ex.: MnO_4^- , Mn_2O_7 , et MnO_3F . Le manganèse VII est un oxydant fort, qui se réduit souvent à Mn(II). Ce dernier est l'état d'oxydation le plus stable, mais il peut être

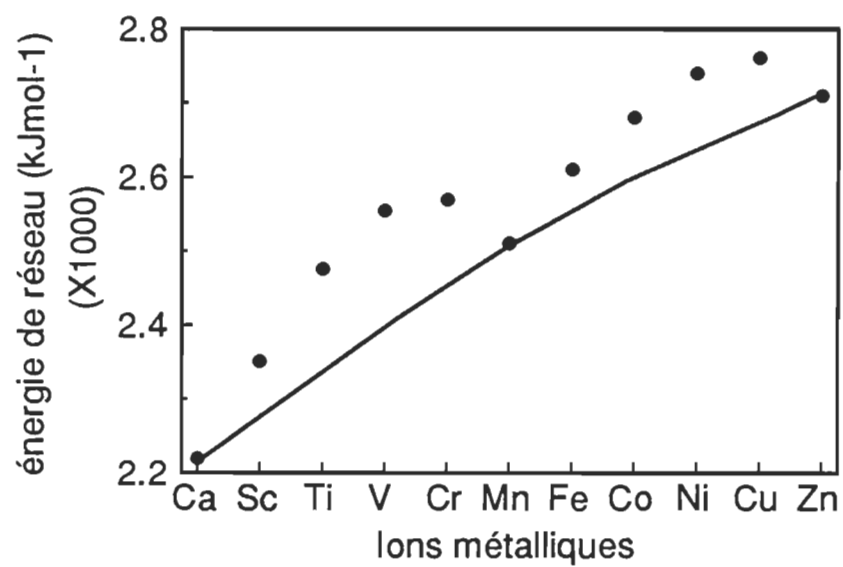
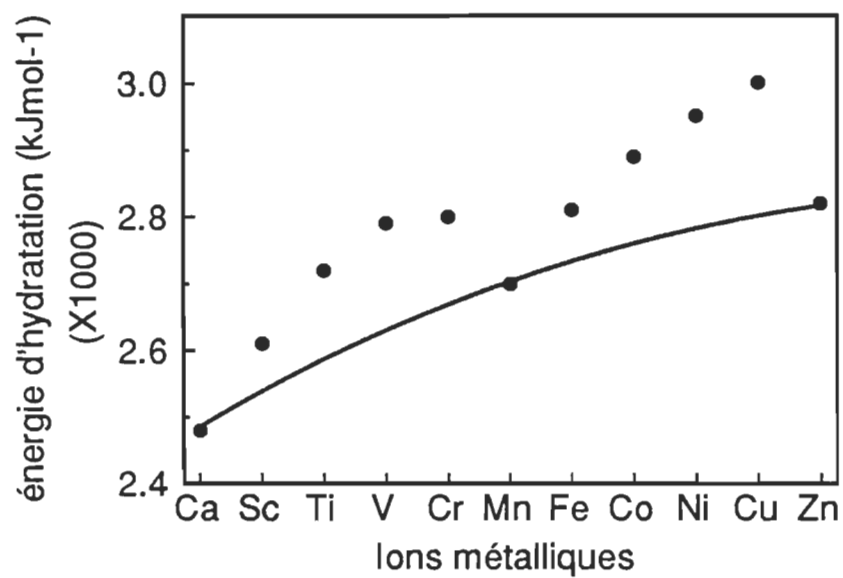


figure 1.2 Énergies d'hydratation et de réseau

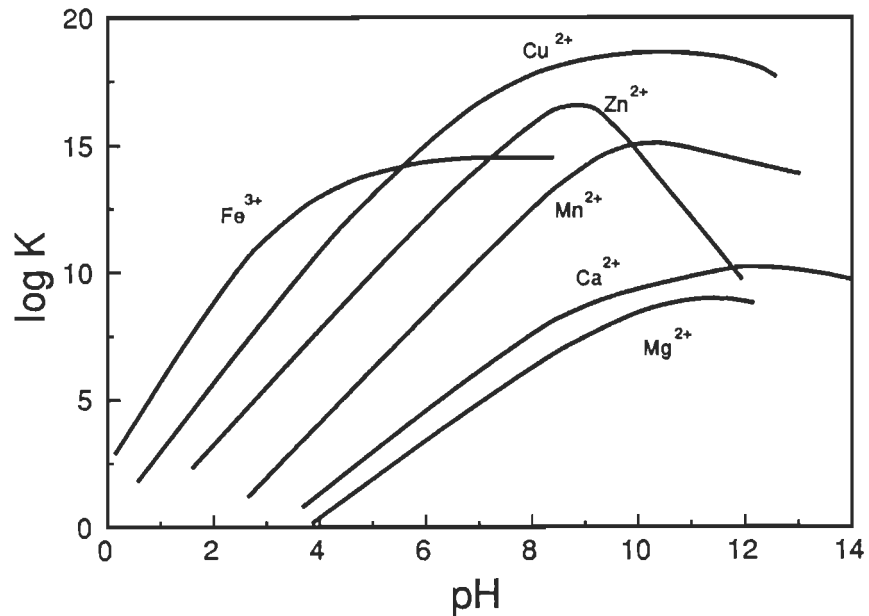


figure 1.3 Corrélation entre la stabilité des chélates DTPA-métal et le pH

oxydé en milieu alcalin. Le Mn(II) possède normalement une structure octaédrique avec un nombre de coordination de six.(3)

Les sels de manganèse(II)

Le manganèse(II) forme une large gamme de sels avec tous les anions communs. La plupart sont solubles dans l'eau sauf les phosphates et carbonates qui ne sont que très peu solubles. La majorité de ces sels cristallisent dans l'eau et forme des hydrates.

Complexes de manganèse(II)

Le manganèse(II) forme de nombreux complexes, mais les constantes d'équilibre pour leur formation en milieu aqueux ne sont pas élevées en comparaison à celles des cations divalents des éléments Fe(II) et Cu(II). Ceci est dû au fait que le Mn(II) possède la plus grande dimension de sa période et n'obtient aucun gain en énergie lorsqu'il forme des complexes(3). Plusieurs sels hydratés tels $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ contiennent l'ion $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et l'action directe de l'ammoniaque sur des sels anhydres entraîne la formation d'ammoniates, quelques-uns contenant l'ion $\text{Mn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Des ligands chélatants tels les ions d'éthylènediamine et d'oxalate forment des complexes isolables de la solution aqueuse. Quelques complexes d'EDTA (ex.: $[\text{Mn}(\text{OH}_2)\text{EDTA}]^{2-}$, possédant un nombre de coordination sept, et certaines amines tridentates donnent des espèces à cinq coordonnées(3).

2.1.5.2- Le fer

Son plus haut degré d'oxydation est de VI, mais il est très rare. Les seuls degrés d'oxydation d'importance pour cet élément dans la chimie des solutions aqueuses sont de II et III. Le Fe(II) possède normalement une structure octaédrique et donc un nombre de coordination de six en solution aqueuse. Le

Fe(III) forme plutôt des oxydes qui ont également une structure octaédrique et un nombre de coordination de six(3). Puisque le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est moins probable que celui du $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ suite à une charge plus élevée sur le fer(III), les complexes de forme chélatée avec les agents séquestrant seront plus stables avec ce dernier(3).

Les complexes du fer(III)

Le fer(III) forme normalement des complexes octaédriques, mais ceux de formes tétraédrique et pyramidale carrée sont également importants. L'affinité du Fe(III) pour les ligands amines est très faible(3). Un complexe amine simple n'existe pas en solution aqueuse. Par contre, les amines chélatantes comme l'EDTA forment des complexes d'où l'on retrouve l'ion $[\text{Fe}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]^-$ au nombre de coordination sept. Le fer(III) possède une grande affinité pour les ligands qui se lient par l'oxygène tels: les ions phosphates, les polyphosphates, et les polyols comme le glycérol et les sucres(3).

2.1.5.3- Le cuivre

Le cuivre possède un seul électron dans la couche s mais ne peut pas être classé dans le groupe I car il n'a peu de caractéristiques communes avec les alcalis

à l'exception de quelques réactions communes dans son état d'oxydation +1. La couche *d* remplie est beaucoup moins efficace que celle des gaz inertes pour protéger l'électron *s* d'une charge nucléaire, ce qui explique une enthalpie d'ionisation du Cu plus élevée que celle des alcalis. Puisque le cuivre est impliqué dans des liaisons avec les métaux, la chaleur de sublimation ainsi que le point de fusion du Cu sont plus élevés que ceux pour les alcalis. Les stabilités relatives du Cu(I) et Cu(II) sont indiquées ci-dessous par leurs valeurs de potentiel Redox(3):



Les stabilités du Cu(I) et Cu(II) en solutions aqueuses dépendent beaucoup de la nature des anions et des autres ligands présents et varient considérablement avec le solvant et les atomes environnants dans le système.

Les complexes du Cu(I)

Les complexes formés sont obtenus soit par l'interaction directe des ligands avec des halogénures du cuivre(I), soit par la réduction des composés du cuivre(II), ou par la réduction du cuivre(II) en présence d'un ligand. Les complexes sont souvent de structure tétraédrique ou tétraédrique distordue(3).

Les sels du Cu(II)

Les sels de cuivre(II) se dissolvent dans l'eau et produisent l'ion aqueux $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (3). Dans l'eau, deux des six molécules d'eau entourant le cuivre(II) sont situées plus loin du métal. L'ammoniaque forme des complexes stables avec le cuivre(II) mais l'ajout des deux dernières molécules s'avère plus difficile. Les ligands multidentates qui se lient par l'oxygène ou l'azote, tels que les acides aminés, forment des complexes cupriques d'une complexité considérable(3).

Les complexes chélatés du Cu(III)

Les complexes du cuivre(III) sont très peu nombreux. Par contre, il semble que le cuivre(III) possède un rôle biologique important. Un nombre de complexes de peptidiques déprotonés et d'autres ligands ont été formés(3).

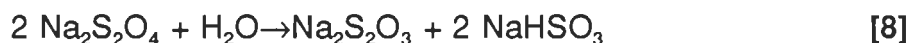
2.2- Blanchiment des pâtes à haut rendement

Dans cette section, le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium et au peroxyde d'hydrogène seront discutés. Ce sont les types de blanchiment des pâtes à haut rendement les plus utilisés en industrie.

2.2.1- Hydrosulfite de sodium

L'hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) est un agent de blanchiment qui réduit les chromophores de la lignine. La réaction de blanchiment à l'hydrosulfite est attribuable à la réduction des quinones méthoxyliques (figure 2.1) et des fonctions carbonyles, deux espèces précurseurs de la coloration(5). Les produits réduits, soit les phénols et les alcools correspondants, sont beaucoup moins colorés.

La figure 2.2 montre schématiquement la réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium. Les ions actifs dans ce genre de blanchiment sont: $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ et HS_2O_4^- . L'hydrosulfite de sodium est instable et nécessite une attention particulière. Un pH faible (<4.0) ou une température élevée favorise sa décomposition. Les produits de la décomposition de l'hydrosulfite de sodium en présence d'eau sont le thiosulfate de sodium et le bisulfite de sodium:



Il est donc avantageux d'utiliser cet agent réducteur en milieu acide à un pH de 5.5 dans la réaction de blanchiment(6).

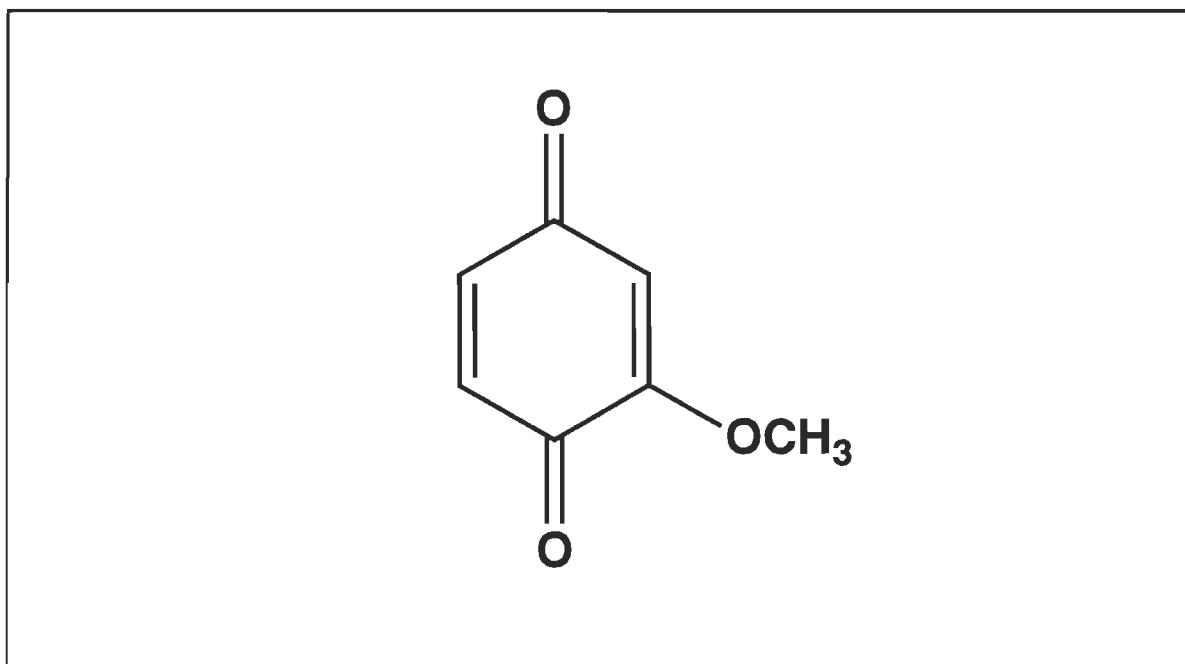


figure 2.1 Quinone méthoxylique

L'inconvénient majeur de l'hydrosulfite est son oxydation en présence d'oxygène pour former le bisulfite et le bisulfate de sodium. La réaction d'oxydation est excessivement rapide.



Au point de vue de la réversion de blancheur, la pâte blanchie par l'hydrosulfite de sodium subit une réversion plus rapide que les autres agents de blanchiment.

2.2.2- Peroxyde d'hydrogène

D'après la littérature(7,8), le peroxyde d'hydrogène réagit avec les groupements chromophores de la lignine et plus particulièrement les quinones et les groupements carbonyles. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer les réactions chimiques se produisant lors du blanchiment au peroxyde. Par exemple, Bailey et Dence(7) (figure 2.3) ont suggéré entre autre un mécanisme de réaction où il y aurait bris du lien entre les carbones alpha et beta de la chaîne aliphatique ou une fragmentation du noyau phénolique. Ce mécanisme a également été suggéré par Kindron(8).

Les avantages les plus importants de ce procédé de blanchiment sont:

- 1) l'amélioration des propriétés physiques,
- 2) le niveau de blancheur obtenue
- 3) l'uniformité du papier fabriqué sur la machine.

De plus, une amélioration du lissé, de l'imprimabilité, de l'apparence et de l'absorbance d'eau du produit fini sont observées(9).

La décomposition du peroxyde d'hydrogène est fondamentale dans le processus du

blanchiment.

La réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène qui contribue au blanchiment de la pâte est la suivante:



L'ion perhydroxyl (OOH^-) est l'élément réactionnel responsable de l'action de blanchiment. L'alcalinité favorise la libération de ces ions, l'équilibre est déplacé vers la droite. D'après la figure 2.4, une concentration maximale en ions perhydroxyls est obtenue à pH 13.0. Par contre, un pH au-delà de 11.0 provoque le jaunissement de la pâte. Le pH idéal pour le blanchiment au peroxyde d'hydrogène est situé entre 10.5 et 11.0(6). En plus des réactions d'oxydation de la lignine (principalement les groupements phénoliques) et des attaques au niveau des hydrates de carbones, il existe des réactions de décomposition du peroxyde qui réduisent l'efficacité de blanchiment. En se décomposant, l'ion perhydroxyl conduit à la formation d'oxygène gazeux selon l'équation suivante:



Généralement, les conditions de blanchiment utilisées éliminent partiellement ces réactions parasites.

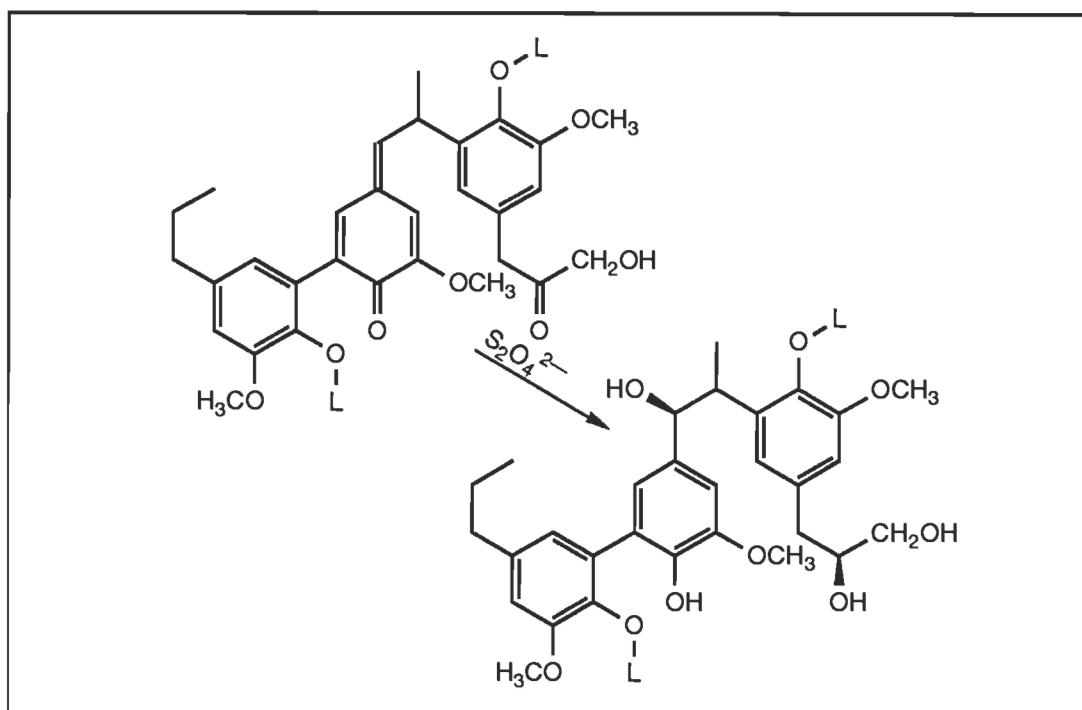


figure 2.2 Réaction de réduction des chromophores de la lignine

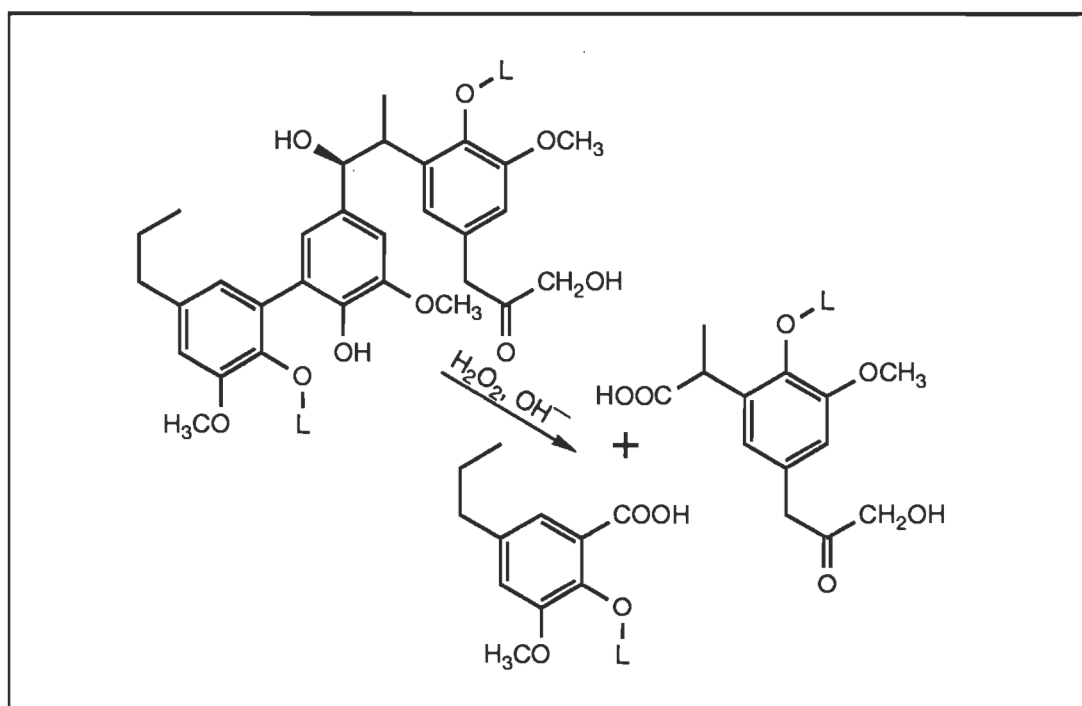


figure 2.3 Réaction d'oxydation des chromophores de la lignine

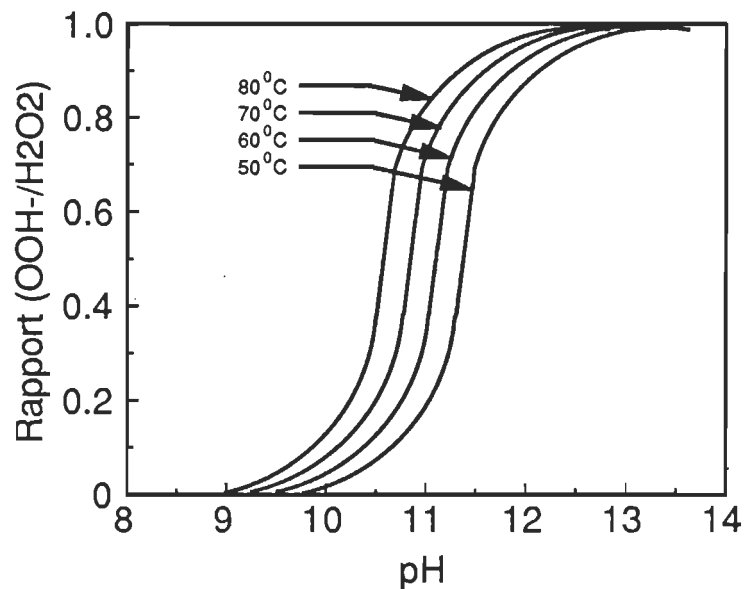


figure 2.4 Dissociation du peroxyde en fonction du pH

Pour rendre l'agent de blanchiment plus stable, on utilise également des agents tampons et des agents stabilisants appelés communément "agent chélatants". Leur potentiel de stabilisation est par contre limité. Les produits les plus utilisés commercialement sont les silicates, les polyphosphates et les sels d'epson.

2.2.3- Séquence de blanchiment

La figure 2.5 illustre la relation entre la concentration de produit chimique

ajouté et la blancheur ISO finale obtenue pour une pâte chimico-thermomécanique de sapin-épinette(10). L'on observe que le blanchiment au peroxyde permet d'atteindre un gain de blancheur de 17 points comparativement à 5 pour l'hydrosulfite. De plus, le blanchiment au peroxyde permet d'augmenter la luminosité (L^*) et de diminuer la teinte jaune (b^*) de la pâte. Le blanchiment au peroxyde et à l'hydrosulfite intensifie la teinte verte (a^* diminue)(10).

2.3- Décomposition du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène se décompose en eau et en oxygène. C'est un phénomène qu'il faut éviter lors du processus de blanchiment. Afin de réduire les coûts du blanchiment, il faut donc maximiser l'efficacité de blanchiment en éliminant les réactions parasites.

2.3.1- Alcalinité Excessive

Lorsque les conditions d'alcalinité sont extrêmes, la réaction suivante prédomine.



L'oxygène libéré dans cette réaction ne contribue aucunement au processus

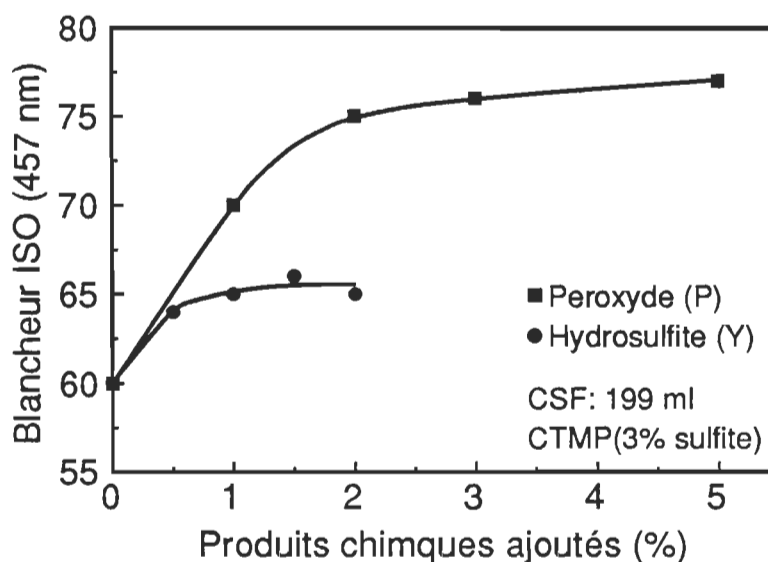
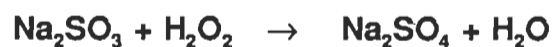


figure 2.5 Relation entre la blancheur ISO et la concentration de produit chimique ajouté

de blanchiment.

2.3.2- Le sulfite de sodium

L'une des sources majeures de décomposition du peroxyde provient du sulfite de sodium employé lors de la mise en pâte chimico-mécanique(11). Le mécanisme réactionnel responsable de la décomposition du peroxyde par le sulfite de sodium est illustré comme suit:



[14]

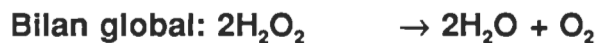
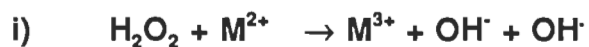
Il conduit à la formation de sulfate de sodium et d'eau.

2.3.3- Décomposition catalytique par les ions métalliques

Pour les pâtes thermomécaniques, les ions métalliques présents dans le système sont partiellement à l'origine de la décomposition du peroxyde(11).

Les ions métalliques présentent une contrainte pour le blanchiment suite à la difficulté de les éliminer de la pâte.

Selon la littérature(12), les réactions menant à la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène par les ions métalliques sont :



[15]

La décomposition du peroxyde par les ions métalliques est fonction du pouvoir catalytique du métal, elle croît avec celui-ci :



Des ions cités précédemment, le manganèse est adsorbé davantage sur la fibre, il provoque ainsi une décomposition accrue(13). D'après la littérature, l'effet catalytique de décomposition par les ions métalliques est accentué à pH alcalin(14).

D'autres ions métalliques présents dans la pâte, tels l'aluminium et le calcium, sont moins néfastes pour la décomposition. En fortes concentrations par contre, ils provoquent la réversion de blancheur(15). Les ions Mn^{2+} et Cu^{2+} catalysent les réactions autooxydantes et accélèrent la réversion de blancheur par la formation de structures colorées dans la lignine. L'ion Fe^{3+} forme des complexes fortement colorés avec la lignine(16). Une chute de blancheur de 2.5 points ISO lors de l'addition de 120 ppm de Fe^{3+} à la pâte peut être remarquée(17).

Les principales sources de ces métaux sont le bois, les eaux résiduelles, la corrosion et l'usure des équipements utilisés dans le procédé de fabrication de la pâte.

Hart(18) a démontré que le contenu en fer peut doubler lors du raffinage et qu'une augmentation de douze fois peut être mesurée entre l'étape de mise en copeaux et l'étape de mise en pâte. Suite à ces diverses études, on peut conclure que l'aptitude au blanchiment est reliée à la quantité d'ions métalliques présents dans une pâte à haut rendement.

L'élimination de ces ions améliore grandement l'efficacité de blanchiment ainsi que la stabilité de blancheur des PHR (pâtes à haut rendement).

2.4- Séquestration des ions métalliques

Une approche pour réduire la quantité d'ions métalliques présents dans la pâte est la chélation de ces derniers au moyen d'agents séquestrants. Les chélates formés sont solubles dans l'eau et éliminés de la pâte lors du lavage.

2.4.1- Agents séquestrants

Un agent séquestrant est un composé chargé négativement, capable de former une structure annulaire forte qui enferme un cation et altère sa réactivité. La chélation a donc pour objectif d'empêcher les cations de participer à des réactions indésirables (i.e. les réactions de décomposition du peroxyde)(18).

L'un des produits séquestrants conventionnels est le sel pentasodique du diéthylènetriaminepentaacétate (DTPA) (fig. 2.6). Il est le produit commercial le plus utilisé en raison de sa stabilité dans un système de blanchiment oxydant(4). Les électrons provenant des cinq atomes d'oxygène et les doublets d'électrons libres provenant des trois atomes d'azote forment les huit ligands de cet agent commercial. Ces ligands participent à la formation du chélate avec les ions métalliques.

Le sel tétrasodique de l'éthylènediaminetétraacétate (EDTA) (fig.2.7) est également un agent commercial très utilisé pour la chélation. Ce produit compte un groupement acétate et un atome d'azote en moins, ce qui diminue le nombre de ligands à six.

Une chélation efficace des ions métalliques contenus dans une pâte thermomécanique durant un stade de prétraitement peut permettre d'augmenter la blancheur de cette pâte jusqu'à huit points ISO(19,20). Chaque agent séquestre des quantités différentes d'ions métalliques, une concentration en EDTA de 0.5% a pour effet de diminuer la charge en manganèse de 96% tandis que pour une même concentration en DTPA la charge en manganèse diminue de 79%(13).

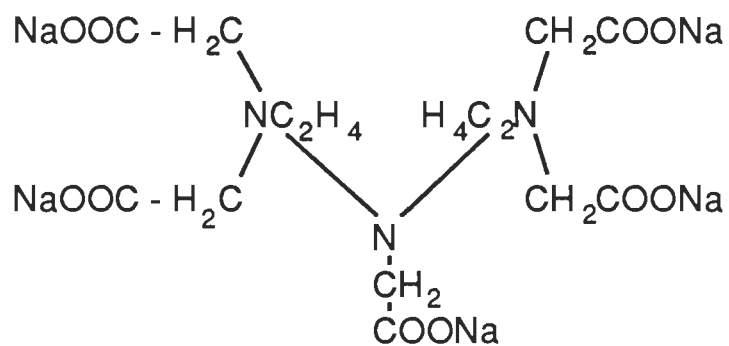


figure 2.6 Structure du DTPA

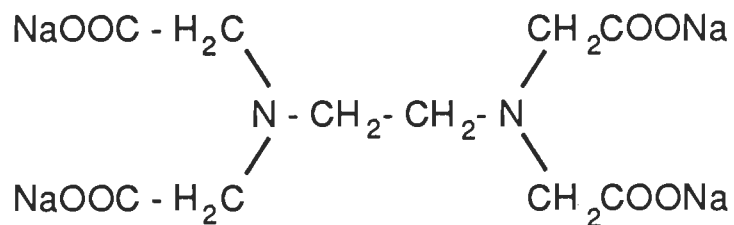


figure 2.7 Structure de l'EDTA

La séquestration influence le niveau de consommation du peroxyde d'hydrogène lors du blanchiment, pour une blancheur finale de 75 points ISO, l'application de 0.16% de DTPA au stade de prétraitement a pour effet de diminuer la consommation en peroxyde de un pourcent(21).

D'autres agents chélatants utilisés en combinaison avec les agents conventionnels sont les sels sodiques du diéthylènetriaminetétraacétate (DTTA) (fig.2.8) et du nitrilotriacétate (NTA) (fig.2.9). Les atomes d'oxygène des fonctions acétates, ainsi que les doublets d'électrons libres des atomes d'azote que possèdent ces agents, forment également des chélates avec les ions métalliques.

Un avantage tiré de la séquestration des ions métalliques est le fait qu'une augmentation d'alcalinité peut être réalisée et ce, sans qu'il y ait décomposition du peroxyde par ces ions(22). Le fait d'augmenter le niveau d'alcalinité d'une solution sans ions métalliques entraîne une augmentation de l'efficacité de blanchiment, car une plus grande quantité d'ions perhydroxyls est produite(23). Par contre, une alcalinité excessive provoque le noircissement de la pâte(24).

Plusieurs études ont été effectuées en vue d'optimiser l'efficacité de séquestration. Gellerstedt(25) a démontré que le lavage de la pâte après séquestration (l'élimination des ions désactivés) améliore l'efficacité de blanchiment

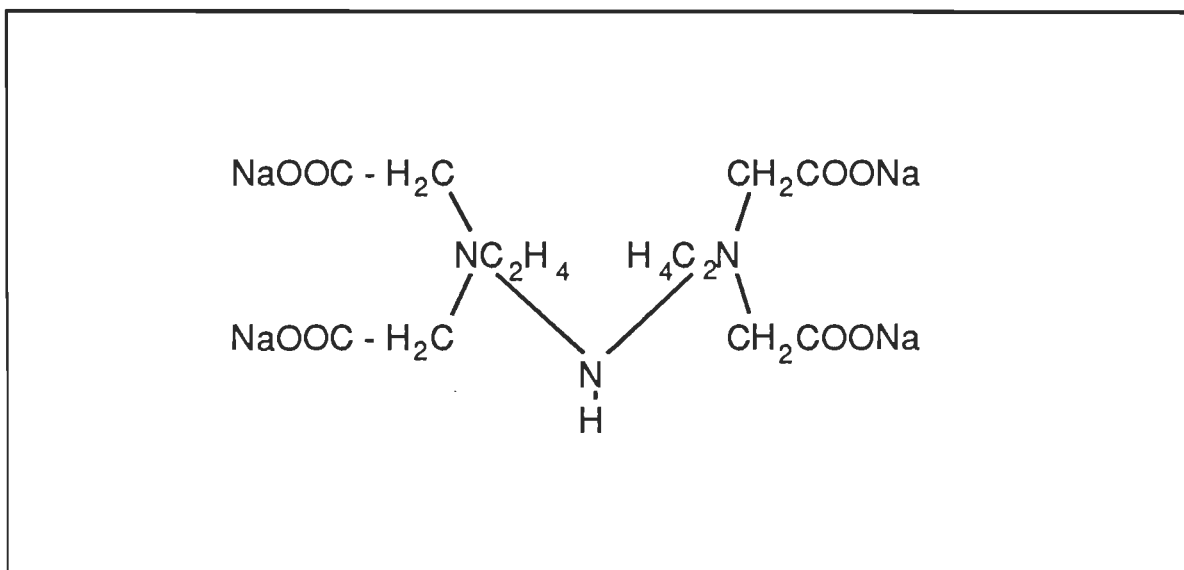


figure 2.8 Structure du DTTA

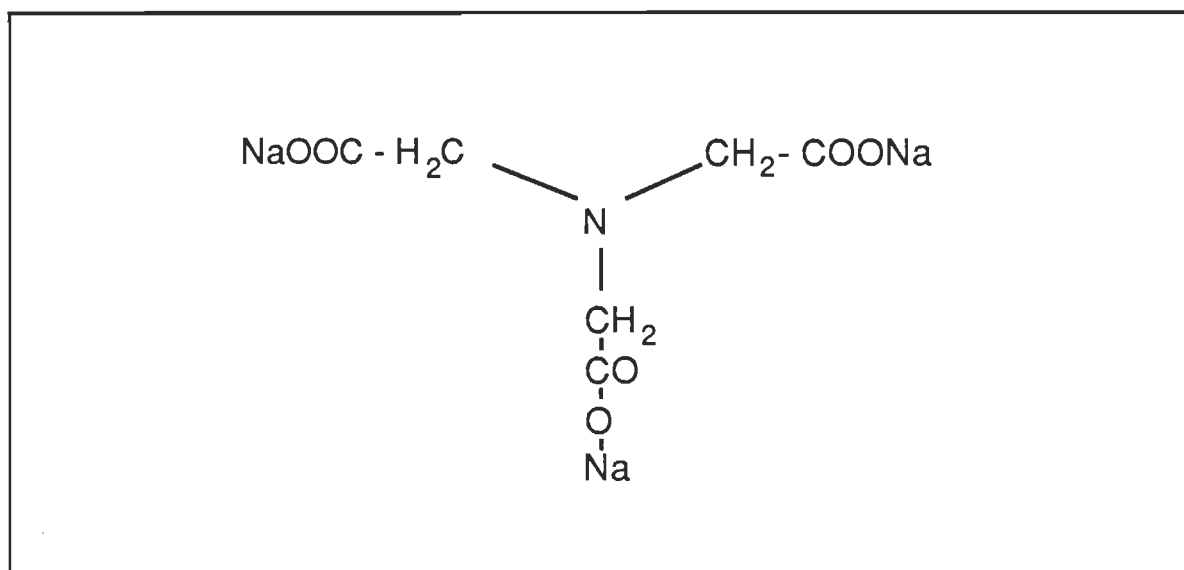


figure 2.9 Structure du NTA

au peroxyde. Il a également observé une augmentation de l'efficacité de chélation en milieu alcalin.

2.4.2- Agents stabilisateurs

Selon Ali(23), le silicate de sodium agit en tant que stabilisateur du peroxyde, absorbeur d'ions métalliques, désactiveur de surfaces métalliques, agent de surface actif et agent pénétrant et anti-corrosif. De plus, Fairbank(26) a conclut que le silicate de sodium agissait comme agent de séquestration, tampon faible et inhibiteur de noircissement alcalin.

Les réactions suivantes montrent l'action de séquestration exercée par le silicate de magnésium après sa formation :



De plus, des études ont démontré que le silicate de sodium a un effet positif sur le blanchiment pour des pâtes avec et sans prétraitement avec des agents chélatants(23).

De nombreux problèmes surviennent lorsque le silicate est utilisé:

- 1) Le silicate réagit avec le calcium et le magnésium dans le bois et l'eau pour former des sels insolubles.
- 2) À haute température, le silicate de sodium forme des dépôts qui endommagent les plaques de raffineurs et qui réduisent leurs temps de vie.
- 3) Le silicate est difficile à manipuler par temps froid et cause des problèmes en formant des couches sur les fibres, les équipements et les feutres(9).
- 4) Le silicate réduit les propriétés d'absorption d'eau du papier et peut interférer avec les résines(12,27).

Plusieurs études ont donc été effectuées pour tenter de réduire, voire même d'éliminer le silicate de sodium du procédé de blanchiment au peroxyde. Les points suivants ont retenus une attention particulière:

- a) L'ajout de DTPA nécessite moins de silicate au blanchiment(4).
- b) L'augmentation de la consistance de la pâte au niveau du blanchiment réduit la quantité de silicate nécessaire(23).
- c) Les bénéfices obtenus en utilisant le silicate diminuent avec un accroissement de la température de blanchiment(24).

Depuis quelques années, l'industrie chimique tente de remplacer le silicate dans le blanchiment. Un produit de stabilisation, tel l'acide diéthylène-triaminepentaméthylènegphosphonique (DTPMPA) (fig.2.10) pourrait éventuellement remplacer le silicate. Il se diffère des agents conventionnels par ses groupements méthylènes phosphonés. Les ligands sont toutefois de la même nature que ceux des polyacétates. Ce produit a montré des résultats intéressants; une blancheur équivalente, une concentration supérieure en peroxyde résiduel et une performance supérieure au silicate au niveau de la stabilisation du peroxyde(15,16). Ce produit permet aussi une augmentation de la rétention des fines sur les machines à papier.

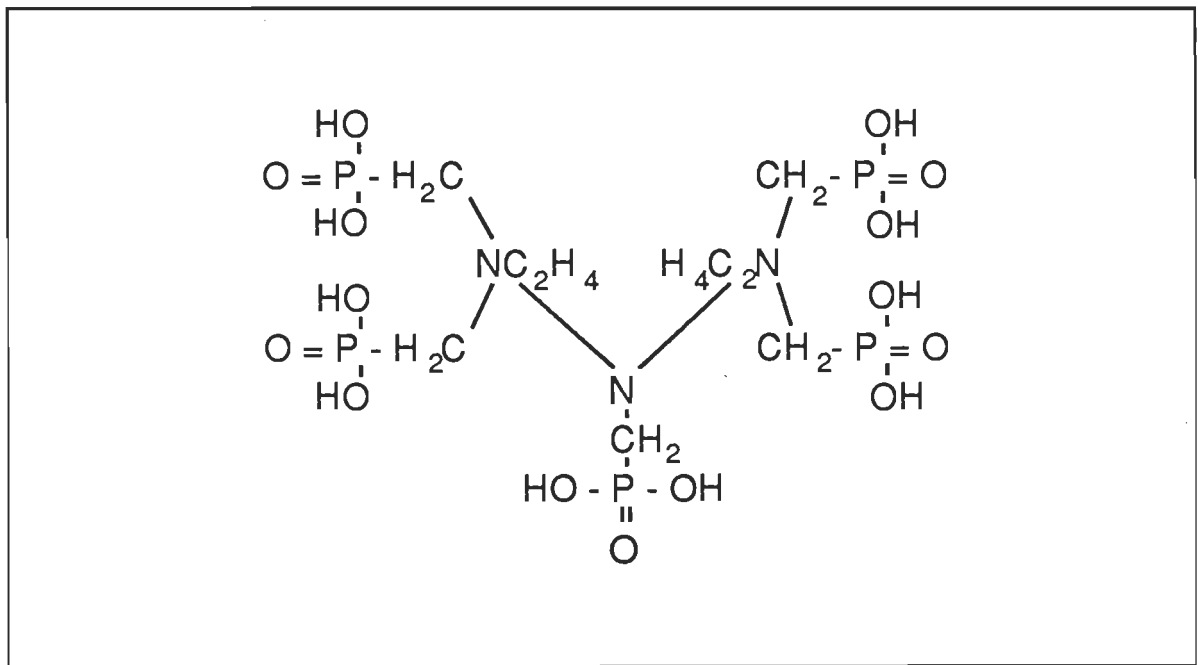


figure 2.10 Structure du DTPMPA

Le désavantage réside dans le coût du produit : il est plus dispendieux que le silicate de sodium. Il faut donc se diriger vers l'économie potentielle des équipements et du peroxyde engendré par l'élimination du silicate pour justifier son remplacement par le DTPMPA.

Une efficacité optimale de ces agents conventionnels à former des chélates avec les ions métalliques est donc importante afin de réduire l'action catalytique de ces derniers à décomposer le peroxyde en eau et en oxygène. Rappelons que ce type de décomposition ne contribue aucunement au blanchiment de la pâte. La section suivante traite de la méthode quantitative utilisée pour mesurer la concentration d'ions métalliques, soit la spectroscopie d'absorption atomique. L'efficacité d'un agent séquestrant dépend de la quantité d'ions métalliques éliminés lors de l'étape de chélation.

2.5- Mesure quantitative des ions métalliques

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la concentration d'ions métalliques. Ces méthodes sont divisées en trois classes; émission, absorption, et fluorescence. Les méthodes les plus courantes sont les suivantes:

Émission : arc, étincelle, plasma, atomique ou à flamme, rayons-X

Absorption : absorption atomique (avec et sans flamme), rayons-X

Fluorescence : fluorescence atomique (avec et sans flamme), fluorescence-X

Toutes ces méthodes consistent fondamentalement à provoquer des transitions électroniques des atomes métalliques en fournissant de l'énergie sous différentes formes. La technique la plus courante et la moins compliquée est la spectroscopie d'absorption atomique. Cette technique a été utilisée pour l'analyse quantitative des ions métalliques.

2.5.1- La spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique consiste en l'absorption d'énergie lumineuse (photons), provenant d'une source stable, par les électrons d'un atome. Lorsque les électrons périphériques d'un atome absorbent de l'énergie lumineuse, à une longueur d'onde caractéristique, ces électrons subissent une transition d'un "état fondamental" à un "état excité" (fig.2.11)(28). Ce sont des transitions entre un niveau de basse énergie et un niveau de plus haute énergie(28). Il existe donc une résonance qui crée l'absorption de lumière provenant de la source spécifique à l'atome analysé. La quantité de lumière absorbée est directement proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans l'échantillon.

2.5.2- Le spectrophotomètre d'absorption atomique

La figure 2.12(28) illustre le schéma du spectrophotomètre d'absorption atomique. La source lumineuse (lampe à cathode creuse) émet un spectre spécifique correspondant à l'élément avec lequel il est construit. Ce spectre est focalisé à travers la cellule de l'échantillon pour entrer dans la fente d'un spectrophotomètre. Le monochromateur disperse ensuite la lumière et une longueur d'onde spécifique de lumière est isolée passant ensuite au détecteur (tube photomultiplicateur). Le circuit du détecteur est conçu pour rejeter le courant DC provenant de l'émission de la flamme et mesure le signal AC de l'absorption d'énergie lumineuse de la source et de l'échantillon.

La prochaine section traitera des matériaux et méthodes expérimentales utilisés dans ce travail.

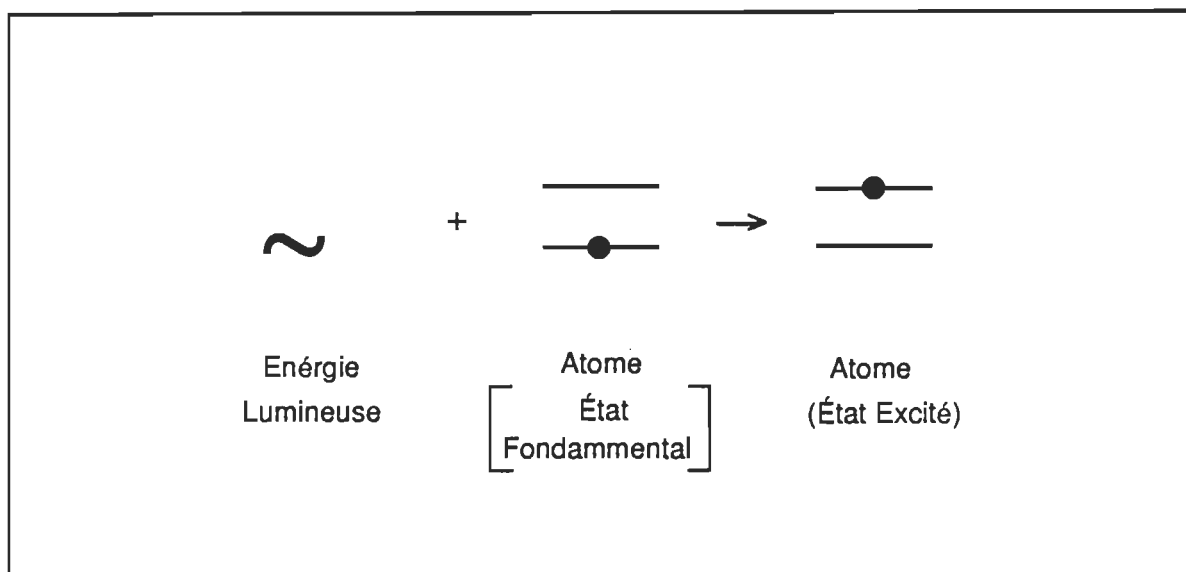


figure 2.11 Principe de la transition électronique des atomes

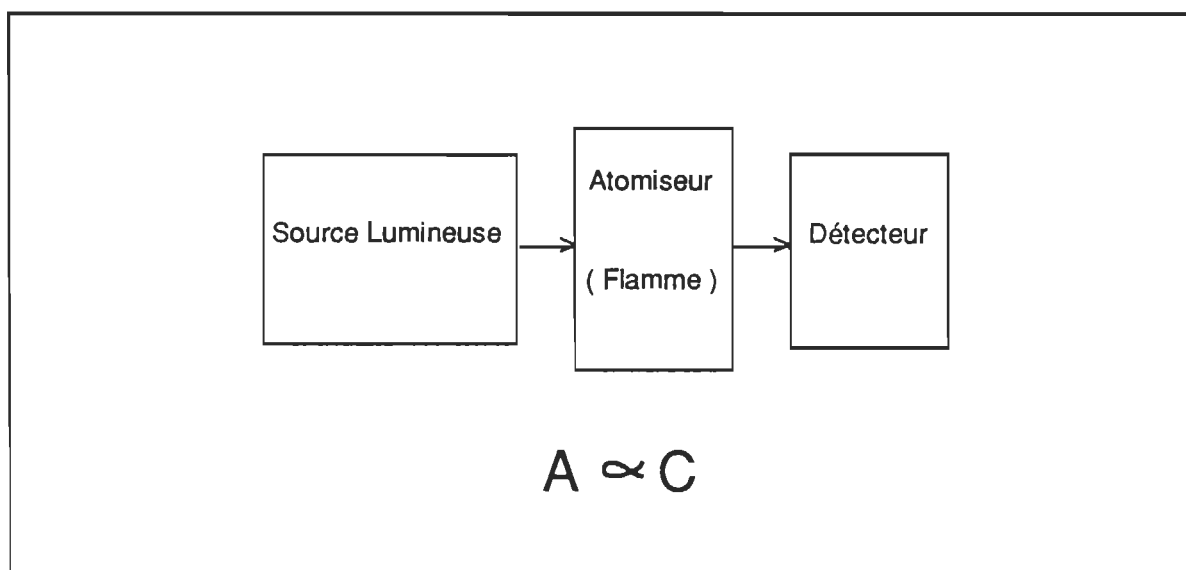


figure 2.12 Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique

3- MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Cette section élabore la partie expérimentale de ce travail. Elle comporte deux parties, une première sur l'étape de prétraitement des pâtes et une seconde sur l'étape du blanchiment des pâtes.

3.1- Essais de prétraitement

Afin de quantifier l'efficacité de chélation des agents séquestrants, les pâtes ont subi une étape de prétraitement suivi de l'analyse quantitative des ions métalliques à la fin de cette étape.

3.1.1- Prétraitement de la pâte

Une pâte thermomécanique (PTM) de sapin et d'épinette d'une usine de papier journal de l'est du Canada a été utilisée pour les essais dans le cadre de ce projet. La figure 3.1 montre la procédure d'analyse utilisée dans ce travail.

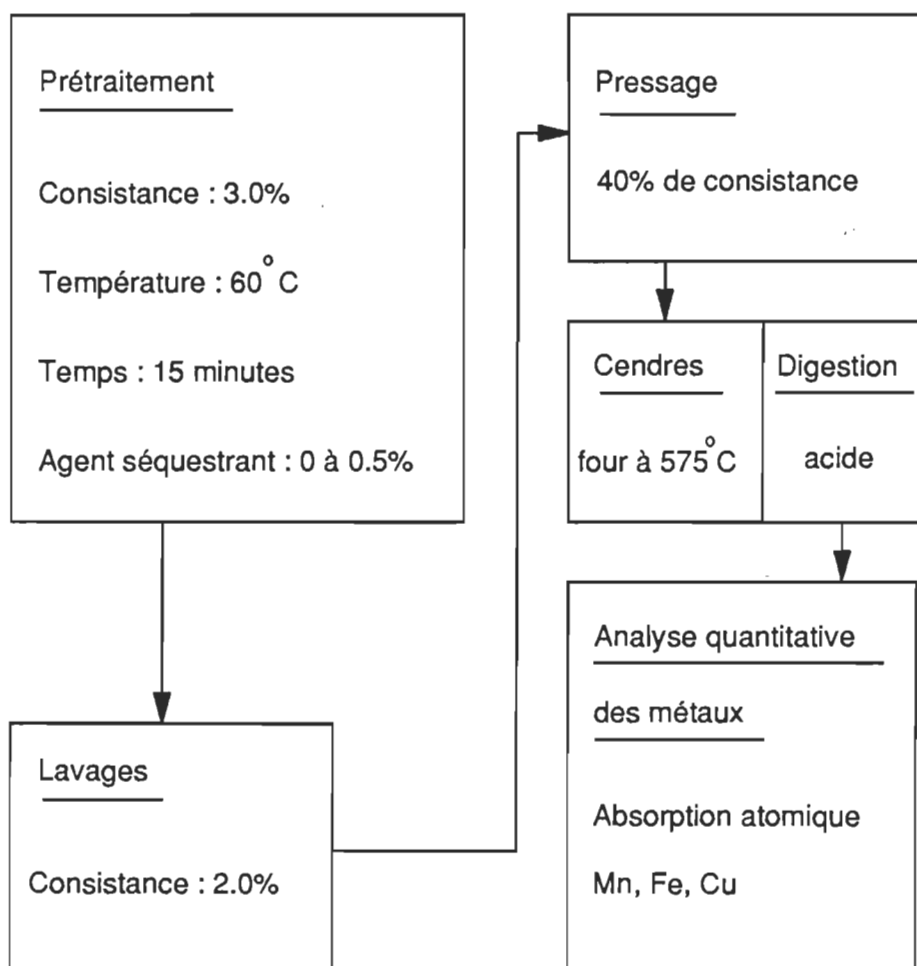


figure 3.1 Procédure d'analyse utilisée

Tous les essais de prétraitement ont été effectués en utilisant de l'eau déminéralisée ainsi que de l'équipement en verre afin de réduire la contamination. Tous les agents séquestrants utilisés sont à une concentration de 40% en agent actif. La plupart des usines considèrent cette concentration comme étant 100% en agent actif. Des solutions mères de 0.2% des agents de chélation ont été préparées pour permettre l'obtention de la concentration finale désirée.

Pour atteindre la consistance de la suspension fibreuse désirée, la pâte et l'eau sont chauffés jusqu'à la température de réaction en les plaçant dans un bain thermostaté. La quantité d'agent séquestrant désirée est ajoutée au contenu et le tout est homogénéisé. La suspension est triturée à toutes les 5 minutes et ce pendant toute la durée de la réaction.

La suspension est par la suite filtrée sur un verre fritté pour éviter l'addition d'ions métalliques provenant d'un papier filtre. La pâte est à nouveau diluée à une consistance de deux pourcents et filtrée pour atteindre une consistance de 15%. Cette dernière procédure est répétée une autre fois avant de procéder à l'étape du pressage.

La pâte est pressée pour atteindre une consistance de 40% pour simuler la siccité obtenue en usine. Cette étape permet une extraction maximale des ions

métalliques.

L'expérimentation a été divisée en deux parties. Les conditions expérimentales pour chacun de ces parties sont décrites dans les tableaux 3.1 et 3.2. La première partie de l'expérimentation visait à déterminer l'efficacité des six agents séquestrants et la seconde a permis d'établir les conditions optimales de séquestration des ions métalliques. Les conditions expérimentales utilisées au cours de la présente étude ont été choisies selon les conditions les plus couramment employées en industrie. Dans la partie portant sur la détermination des conditions optimales de prétraitement, des intervalles de conditions ont été sélectionnés selon les possibilités et les économies potentielles que pourrait bénéficier l'industrie papetière. Des hypothèses ont alors été émises selon les intervalles étudiés afin d'établir la meilleure concentration d'agent séquestrant à utiliser. Par exemple, au tableau 3.2, l'intervalle de température a été choisie entre 23 et 60°C. Suivant l'hypothèse qu'une réduction de chélation serait observée de 60 à 23°C, une concentration maximale (0.5%) a été choisie afin d'observer cette réduction possible.

3.1.2- Préparation des échantillons

Une quantité de pâte prétraitée est introduite dans un creuset en porcelaine dans un four à 105°C pour une période de 12h. La calcination est effectuée suivant

produit séquestrant	concentration (%)	consistance (%)	température (°C)	temps de rétention (min.)	pH
DTPA	0 à 0.5	3.0	60	15	5.0
EDTA	0 à 0.5	3.0	60	15	5.0
[DTPA+DTTA]	0 à 0.5	3.0	60	15	5.0
[EDTA+NTA]	0 à 0.5	3.0	60	15	5.0
DTPMPA	0 à 0.5	3.0	60	15	4.5
DTPMPA-(A)	0 à 0.5	3.0	60	15	4.0

Tableau 3.1- Conditions expérimentales de prétraitement pour l'étape de chélation avec différents agents séquestrants

paramètre étudié	concentration (%)	intervalle étudiée
consistance	0.2 %	1.0 à 5.0 %
température	0.5 %	23 à 60°C
temps de rétention	0.2 %	5 à 30 minutes
pH	0.4 %	4.0 à 10.0

Tableau 3.2- Conditions expérimentales de prétraitement pour la détermination des conditions optimales de prétraitement

la norme standard TAPPI (T266). Les cendres obtenues de la calcination subissent une digestion avec de l'acide chlorhydrique. De l'eau déminéralisée est ajoutée au contenu des creusets pour créer une suspension et l'acide chlorhydrique à 37% est ajouté à celle-ci pour amorcer la réaction de dissociation. La solution doit être chauffée si elle n'est pas transparente. On laisse reposer la solution pendant une période de 15 minutes.

On procède à diverses dilutions pour effectuer l'analyse des ions métalliques.

3.1.3- Analyse quantitative des ions métalliques

L'analyse quantitative des ions métalliques a été effectuée à l'aide de la spectroscopie d'absorption atomique. L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail était le spectrophotomètre d'absorption atomique de marque "Perkin Elmer", modèle 1100-B.

La prochaine partie traite des essais de blanchiment des pâtes effectués dans ce travail.

3.2- Blanchiment des pâtes

Cette partie consiste à décrire l'approche expérimentale utilisée pour les essais de blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'hydrosulfite de sodium.

3.2.1- Peroxyde d'hydrogène

La liqueur de blanchiment utilisée est une solution comprenant du sulfate de magnésium, du silicate de sodium, de l'hydroxyde de sodium et du peroxyde d'hydrogène. Les conditions expérimentales de blanchiment sont présentées dans le tableau 3.3.

produit chimique	concentration (%)
DTPA ou EDTA	0 ou 0.5
Na_2SiO_3	3.00
NaOH	2.50
MgSO_4	0.05
H_2O_2	3.00
consistance	12%
temps de rétention	120 minutes

Tableau 3.3- Conditions expérimentales de blanchiment pour les essais de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, avec et sans étape de chélation

La liqueur de blanchiment est mélangée à un échantillon de 20 grammes sec de pâte dans un sac en polyéthylène. La pâte est triturée afin d'obtenir un mélange homogène. Le pH initial de la réaction est de 11.0. L'air est éliminé du sac avant d'être scellé. Le sac de polyéthylène est ensuite placé dans un bain à température contrôlée.

A la fin du temps de réaction, un aliquot de liqueur est prélevé pour mesurer le pH final et le peroxyde résiduel selon la norme standard CPPA J.16. Pour détruire le peroxyde résiduel on abaisse le pH à 5.5 à l'aide de métabisulfite de sodium. La pâte est filtrée puis lavée pour éliminer les produits chimiques résiduels.

3.2.2- Hydrosulfite de sodium

Afin de vérifier l'effet du prétraitement sur le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium, la liqueur de blanchiment ne contenait aucun agent séquestrant. Le blanchiment est effectué dans des sacs de polyéthylène. Le pH initial de la réaction est de 5.5. L'air est expulsé du sac avec de l'azote. La liqueur est introduite dans le sac et placé dans un bain thermostaté.

À la fin du temps de rétention, la pâte est filtrée et lavée avec de l'eau déminéralisée.

Les conditions expérimentales de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium avec et sans étape de chélation sont présentées dans le tableau 3.4.

Hydrosulfite de sodium	1.0%
pH	5.5
temps de rétention	120 minutes
consistances	3 et 10%
température	60°C

Tableau 3.4- Conditions expérimentales de blanchiment pour les essais de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium, avec et sans étape de chélation

3.2.3- Mesure de blancheur et coordonnées L^* , a^* , b^*

La préparation des échantillons a été effectuée suivant la norme standard CPPA (C.5). Les propriétés optiques, tel la blancheur et les coordonnées de couleur L^* , a^* et b^* (fig.3.2), ont été déterminées avec un appareil Technibrite modèle TB-IC.

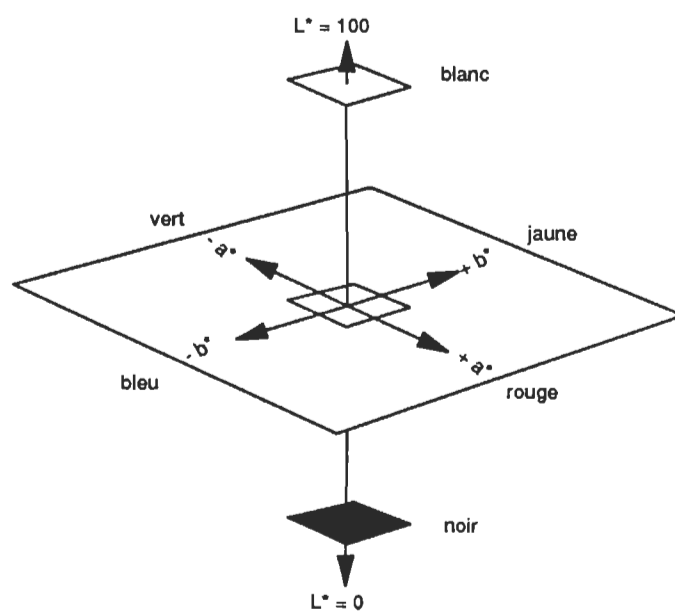


figure 3.2 Coordonnées de couleur L^*, a^*, b^* (CIE Lab)

4- RÉSULTATS ET DISCUSSION

Cette section traite des résultats obtenus, de l'interprétation et de la discussion de ces derniers. Elle est divisée en deux volets, soit: La séquestration des ions métalliques et le blanchiment des pâtes.

4.1- Séquestration des ions métalliques

La pâte PTM utilisée dans ce travail possédait des concentrations en ions de fer, de cuivre et de manganèse de 39, 3 et 118 ppm respectivement. Ces concentrations seront utilisées comme étant les concentrations initiales pour ces métaux.

4.1.1- Efficacités des différents agents

L'objectif de la présente étude visait à déterminer les efficacités de chacun des agents vis-à-vis la séquestration du fer, du cuivre, et du manganèse. La concentration maximale en agent séquestrant appliquée était de 0.5% pour des raisons économiques.

4.1.1.1- Le fer

Dans tous les graphiques, la marge d'erreur pour le fer est de ± 0.4 ppm. La figure 4.1 illustre la corrélation entre la concentration des agents DTPA et EDTA appliquée à la pâte et la concentration finale du fer (après l'étape du prétraitement). Ces deux agents séquestrants permettent d'abaisser la concentration en fer de 39 ppm à 30 ppm. De plus cette diminution est rapidement atteinte en appliquant une faible concentration, soit 0.1% de ces agents à la pâte. L'efficacité de séquestration du fer par ces deux agents séquestrants est donc identique. Une explication plausible serait que les 30 ppm de fer non-chélatés par ces agents peuvent être fixés irréversiblement à la pâte et seraient, dans ce cas, inaccessibles pour former des chélates avec ces agents séquestrants.

La figure 4.2 illustre la relation entre la charge des agents séquestrants commerciaux [DTPA+DTTA] et [EDTA+NTA] ajoutés à la pâte et la concentration finale du fer. On observe une diminution de la concentration de l'ion Fe de 7 ppm pour le produit [DTPA+DTTA]. Cette diminution rapide est obtenue avec l'ajout de 0.1% de ce dernier. L'augmentation de la charge à 0.5% abaisse la concentration en fer de 1 ppm au plus. Une faible diminution du contenu en fer, soit de 39 à 36 ppm, est observée en ajoutant le produit [EDTA+NTA] à la pâte. La diminution est une relation linéaire entre 0 et 0.5% d'ajout. L'efficacité de séquestration du fer par

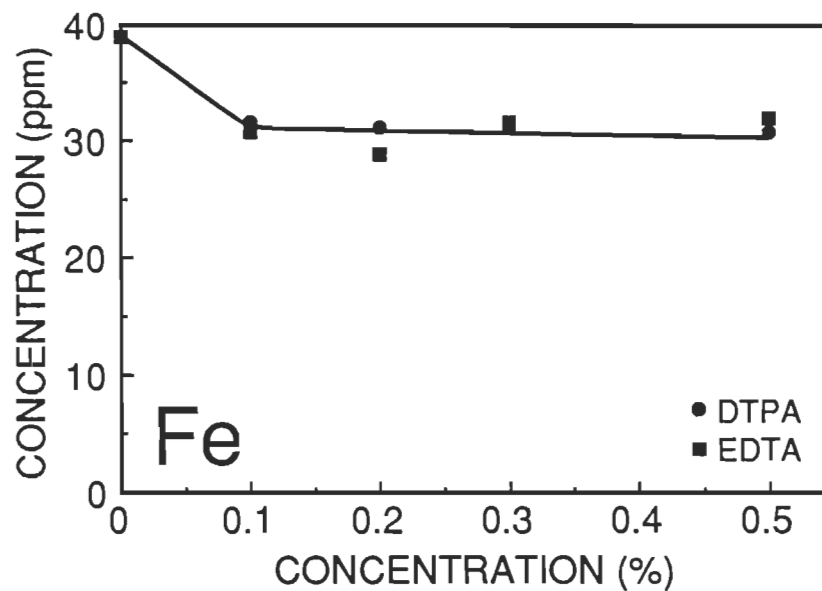


figure 4.1 Concentration du fer en fonction de la concentration en DTPA et EDTA

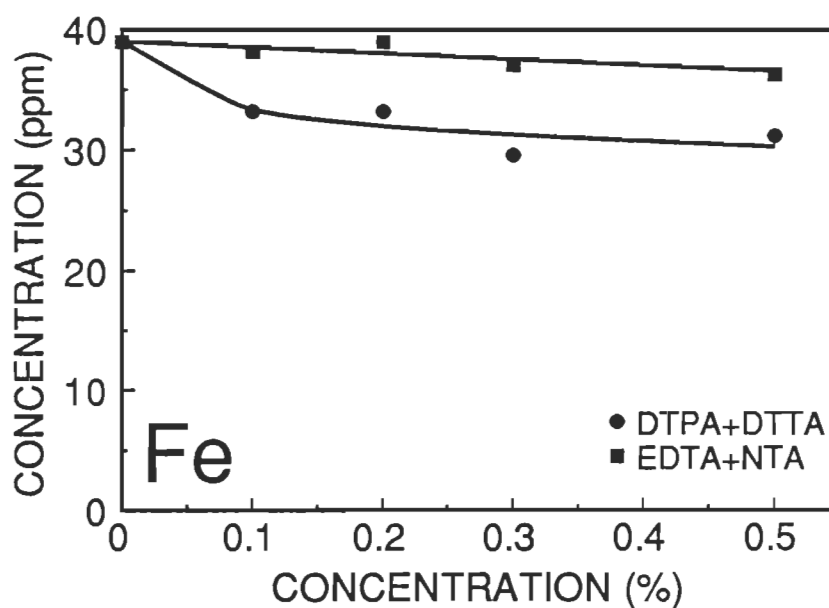


figure 4.2 Concentration du fer en fonction de la concentration en [DTPA+DTTA] et [EDTA+NTA]

ces agents est relativement faible. L'explication est identique à celle citée pour les agents conventionnels DTPA et EDTA.

La figure 4.3 illustre la relation entre la concentration de l'agent séquestrant DTPMPA appliqué à la pâte et la concentration finale du fer présente dans celle-ci. On observe une diminution de la concentration du fer pour l'acide et le sel de 9 et 6 ppm respectivement. Elle est atteinte rapidement avec l'ajout de 0.1% de produit. Ces agents ont des efficacités de séquestration du fer semblables pour des charges comprises entre 0 et 0.5%. Une fois de plus, si les 30 ppm de fer non-chélatés sont fixés de façon irréversible à la pâte, il ne sera pas possible de former des chélates avec ces types d'ions.

4.1.1.2- Le cuivre

Dans tous les graphiques, la marge d'erreur pour le cuivre est de ± 1.6 ppm. La figure 4.4 montre la relation entre la concentration des agents conventionnels (DTPA et EDTA) appliquée à la pâte et la concentration finale du cuivre. La concentration en cuivre diminue légèrement de 3.0 à 1.7 ppm en ajoutant 0.1% d'agent. L'augmentation de la charge en produit séquestrant jusqu'à 0.5% se traduit par une faible diminution de 0.2 ppm du cuivre au plus. Ces deux produits conventionnels ont des efficacités de séquestration du cuivre faibles. En considérant

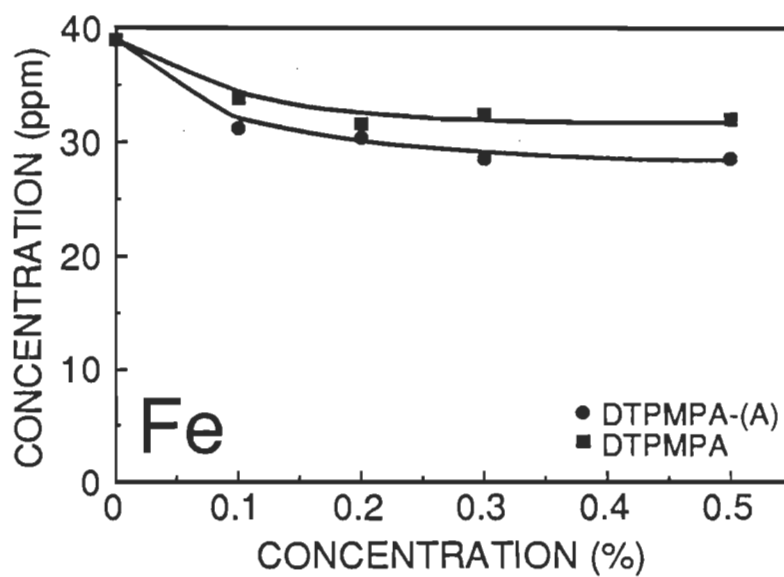


figure 4.3 Concentration du fer en fonction de la concentration en DTPMPA

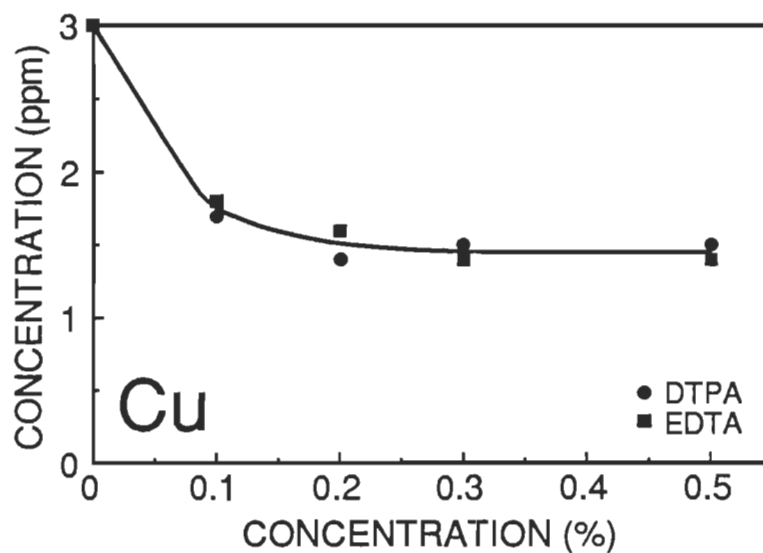


figure 4.4 Concentration du cuivre en fonction de la concentration en DTPA et EDTA

la faible concentration initiale du cuivre (3 ppm) dans la pâte utilisée, une marge d'erreur à 1.6 ppm fait en sorte que les diminutions observées ne sont pas significatives. La quantité résiduelle de cuivre dans la pâte peut être fixée, tout comme le fer, de façon irréversible. Ceci fait en sorte qu'il serait impossible de séquestrer ce type d'ions de cuivre.

La figure 4.5 illustre la corrélation entre la charge des agents commerciaux [DTPA+DTTA] et [EDTA+NTA] et la concentration finale du cuivre. En observant les courbes de séquestration, on peut remarquer une similitude avec les courbes illustrées à la figure 4.4 pour la chélation du fer. Les courbes de séquestration du cuivre entre le produit [DTPA+DTTA] et les agents conventionnels sont comparables. Par contre, la concentration de celui-ci doit être plus élevée, soit de 0.3% comparativement à 0.2% pour les agents conventionnels, ce qui permet de diminuer la concentration en cuivre à 1.5 ppm. L'agent [EDTA+NTA] est moins efficace que le produit [DTPA+DTTA] en ce qui concerne le cuivre.

La figure 4.6 illustre la relation entre la concentration de l'agent séquestrant DTPMPA et la concentration finale du cuivre. On peut constater que l'action de séquestration est similaire aux autres utilisés dans le cadre de cette étude. Une concentration de 0.2% suffit pour atteindre la séquestration optimum du cuivre. L'agent DTPMPA sous forme acide possède une efficacité de séquestration

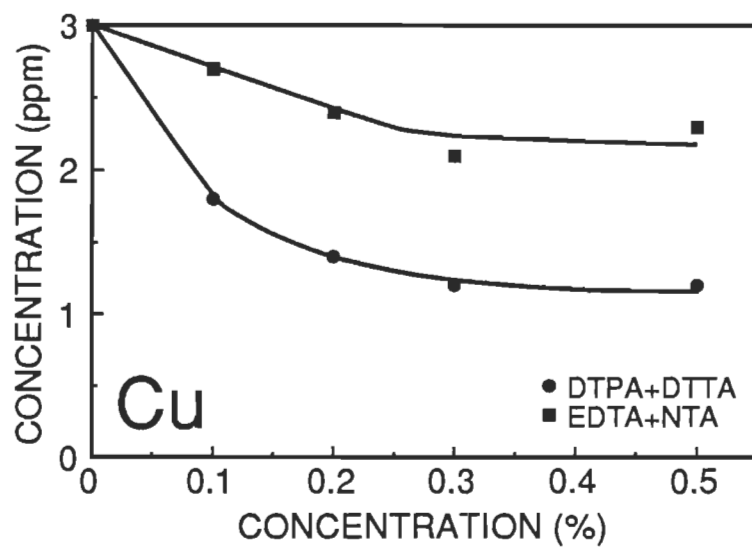


figure 4.5 Concentration du cuivre en fonction de la concentration en [DTPA+DTTA] et [EDTA+NTA]

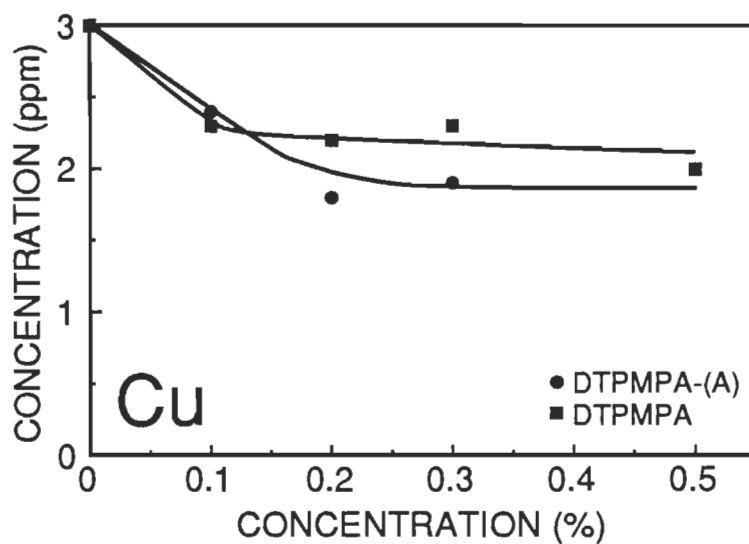


figure 4.6 Concentration du cuivre en fonction de la concentration en DTPMPA

légèrement supérieure au produit pentasodique pour une concentration supérieure à 0.1%.

4.1.1.3- Le manganèse

Dans tous les graphiques, la marge d'erreur pour le manganèse est de ± 1.6 ppm. La figure 4.7 illustre la relation entre le mélange des agents DTPA et EDTA et la concentration du manganèse présent dans la pâte. Cette figure illustre que ces agents ont un grand pouvoir de chélation du manganèse. On peut constater que l'agent EDTA possède une efficacité de séquestration supérieure au DTPA. Une concentration de 0.3% d'EDTA permet de diminuer le contenu en manganèse de 118 ppm à 10 ppm. Les réductions de la concentration en manganèse sont équivalents si 0.5% de ces agents est ajouté à la pâte. La différence d'efficacité se situe au niveau de l'énergie de stabilisation des chélates DTPA-Mn et EDTA-Mn. Ces courbes sont établies à pH 5.0. À ce pH, la même quantité de manganèse est chélaté avec une quantité plus faible d'EDTA que pour le DTPA. Le mélange en quantité égale de ces agents ne permet pas un effet supérieur de chélation. Une chélation intermédiaire est observée avec le mélange des deux agents.

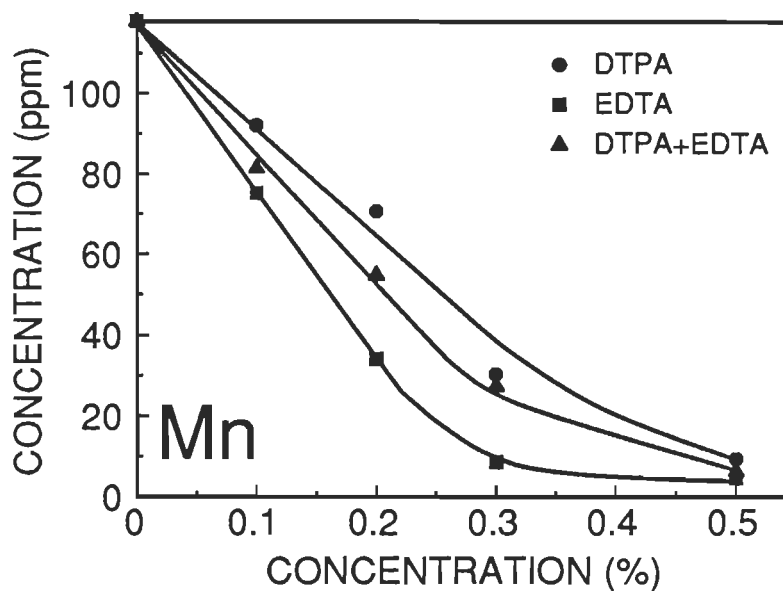


figure 4.7 Concentration du manganèse en fonction de la concentration en DTPA et EDTA

La figure 4.8 illustre les courbes de chélation du manganèse avec les agents [DTPA+DTTA] et [EDTA+NTA]. Ces agents ont eux aussi un grand pouvoir de chélation du manganèse. L'agent [EDTA+NTA] possède une efficacité de séquestration supérieure au [DTPA+DTTA] à des concentrations inférieures à 0.5%.

Une concentration résiduelle de 10 ppm est atteinte lors de l'ajout de 0.3% de [EDTA+NTA] à la suspension fibreuse à pH 5.0. Les efficacités de chélation pour ces deux produits deviennent voisines lors de l'ajout de 0.5% de ceux-ci à la pâte.

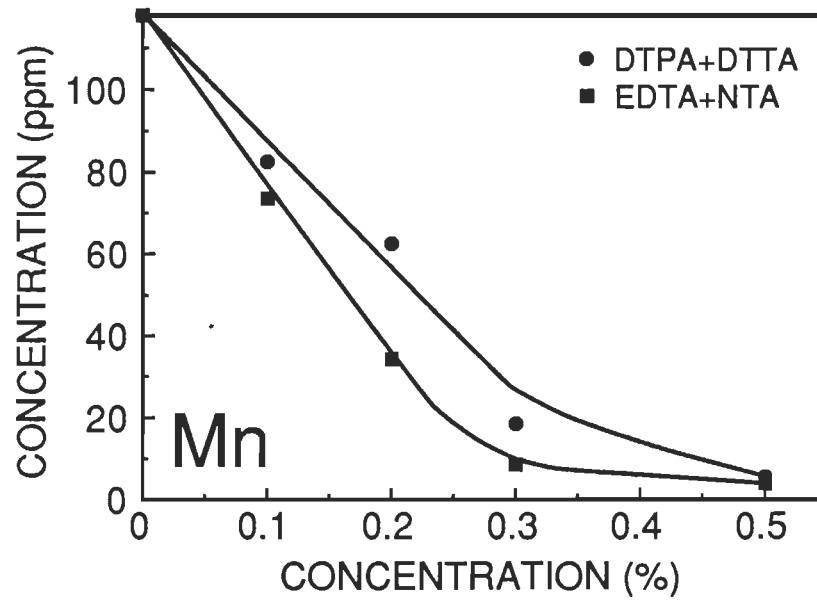


figure 4.8 Concentration du manganèse en fonction de la concentration en [DTPA+DTTA] et [EDTA+NTA]

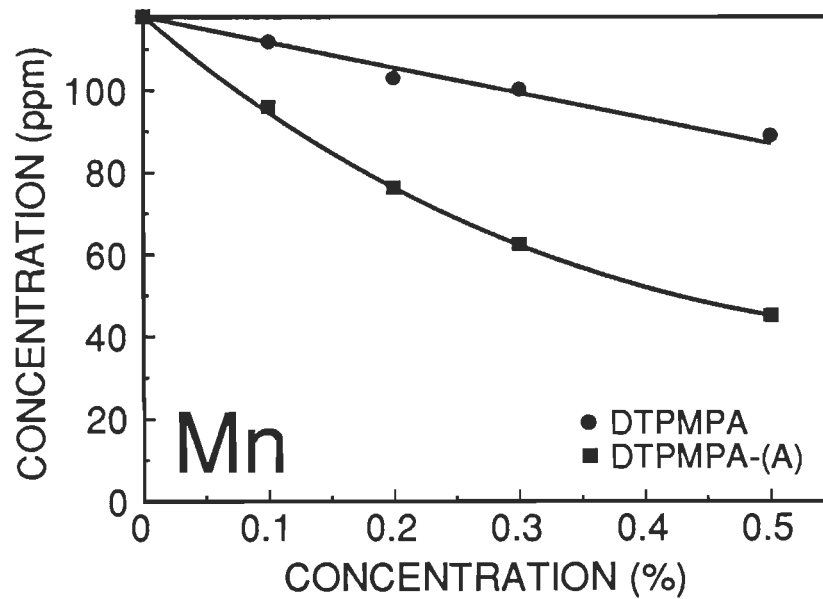


figure 4.9 Concentration du manganèse en fonction de la concentration en DTPMPA

La relation entre la concentration de manganèse présent dans la pâte et la concentration des produits salin et acide du DTPMPA est illustrée à la figure 4.9. On remarque une efficacité de séquestration inférieure de ces agents en comparaison avec les produits formulés, soit de DTPA et d'EDTA. La formation des chélates entre le DTPMPA et le manganèse est évidemment plus difficile en comparaison aux agents conventionnels (DTPA et EDTA) à pH 5.0.

La figure 4.9 montre également que la forme acide du DTPMPA a une efficacité de chélation du manganèse supérieure que son sel correspondant. Le produit salin possède néanmoins la moitié de son contenu en agent actif selon la fiche signalétique des fournisseurs. Ceci explique donc ce type de comportement. De plus, une concentration maximale de ces agents doit être ajoutée pour atteindre le maximum de séquestration des ions manganèse aux conditions expérimentales utilisées.

La figure 4.10 montre que l'efficacité de séquestration du DTPA est similaire au mélange [DTPA+DTTA]. Le produit DTTA favorise autant la formation de chélates que le produit DTPA car l'addition celui-ci permet de maintenir l'efficacité de séquestration du manganèse. La concentration minimale en manganèse est atteinte seulement lors de l'ajout de 0.5% de ces agents.

La figure 4.11 montre que l'agent EDTA et le produit commercial [EDTA+NTA] possèdent le même niveau de séquestration du manganèse. L'ajout qu'une quantité de NTA n'a donc pas d'effet au niveau de la chélation du manganèse.

4.1.2- Effet des paramètres de prétraitement

Cette partie du travail vise à établir les conditions optimales de la chélation. Les paramètres étudiés pour tenter d'augmenter l'efficacité de chélation des ions métalliques sont:

- la consistance de la pâte
- la température de chélation
- le temps de rétention
- le pH de chélation

Les essais ont été effectués en utilisant les agents conventionnels DTPA et EDTA ainsi que les produits méthylènes phosphonés. Seule la concentration d'ions manganèse a été mesurée étant donné que cette espèce est la plus néfaste pour la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène.

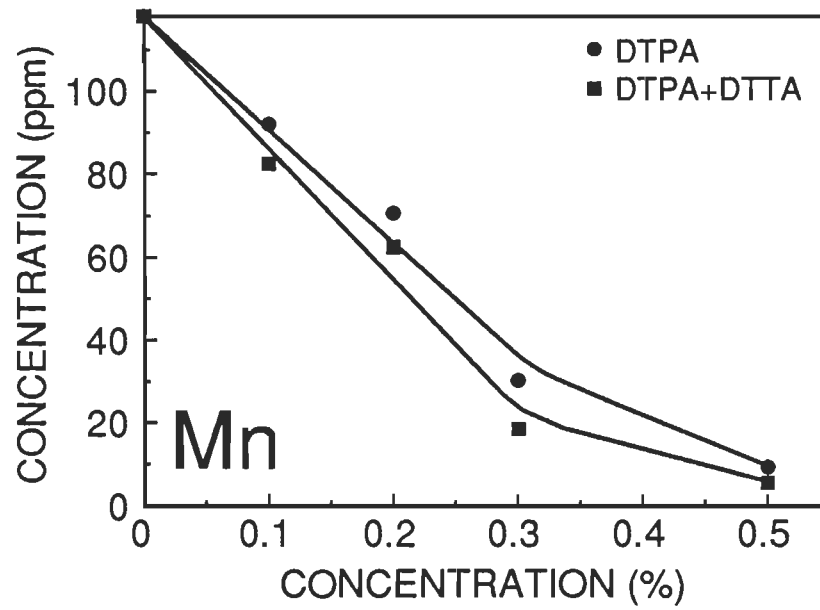


figure 4.10 Comparaison entre le DTPA et le [DTPA+DTTA]

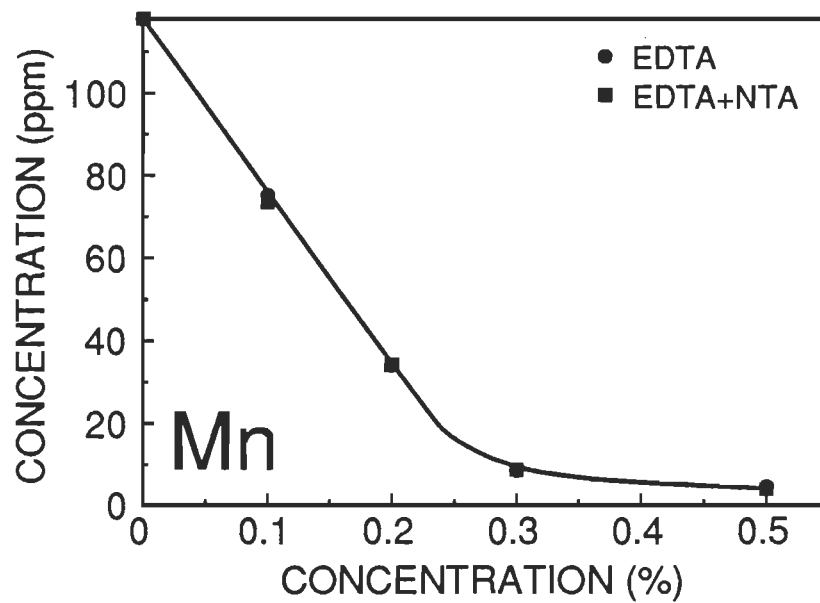


figure 4.11 Comparaison entre l'EDTA et le [EDTA+NTA]

Le but de cette partie est d'étudier le comportement de chaque paramètre individuel sur la séquestration du manganèse. Les concentrations d'agents séquestrants utilisés ont donc été choisies en considérant à la fois le comportement anticipé résultant de la variation d'un paramètre du système et en suivant les premiers résultats présentés dans cette section. Par exemple, une concentration maximale d'agent a été utilisée pour l'étude de la température puisque le maximum de température (60°C) a été utilisé pour les premiers essais de séquestration. Une diminution de la séquestration était prévue suite à une réduction de la température.

4.1.2.1- Effet de la consistance de la pâte

La figure 4.12 illustre la relation entre la consistance de la pâte et la concentration ionique en manganèse à la fin du stade de chélation. Pour permettre un mélange adéquat, les consistances étudiées étaient comprises entre 1 et 5%. La concentration en agent conventionnel (DTPA et EDTA) a été choisie de telle sorte qu'une réduction de 50% de la concentration en manganèse en résulte. On observe que la concentration finale en manganèse demeure constante en variant la consistance entre 1 et 5% et ceci en utilisant 0.2% des agents conventionnels avec un temps de rétention de 15 minutes et une température de 60°C. On peut entrevoir une économie potentielle en utilisation d'eau si on augmente la consistance de la pâte au stade de chélation de 3 à 5%.

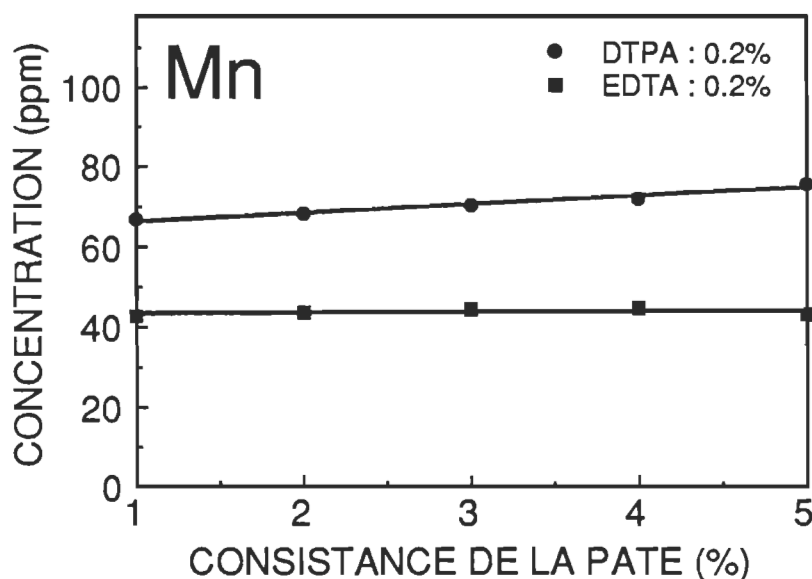


figure 4.12 Corrélation entre la consistance de la pâte au prétraitement et la concentration résiduelle en manganèse

4.1.2.2- Effet de la température de chélation

La figure 4.13 illustre la relation entre la température de chélation et la concentration résiduelle en manganèse dans la pâte. Les températures étudiées se situaient entre 23 et 60°C, soit la gamme de températures observées en industrie. La concentration des agents conventionnels a été choisie de telle sorte que la réduction de la concentration en manganèse soit maximale à une température de 60°C. La figure 4.13 démontre que la concentration finale en manganèse demeure constante pour des températures variant entre 23 et 60°C pour un temps de

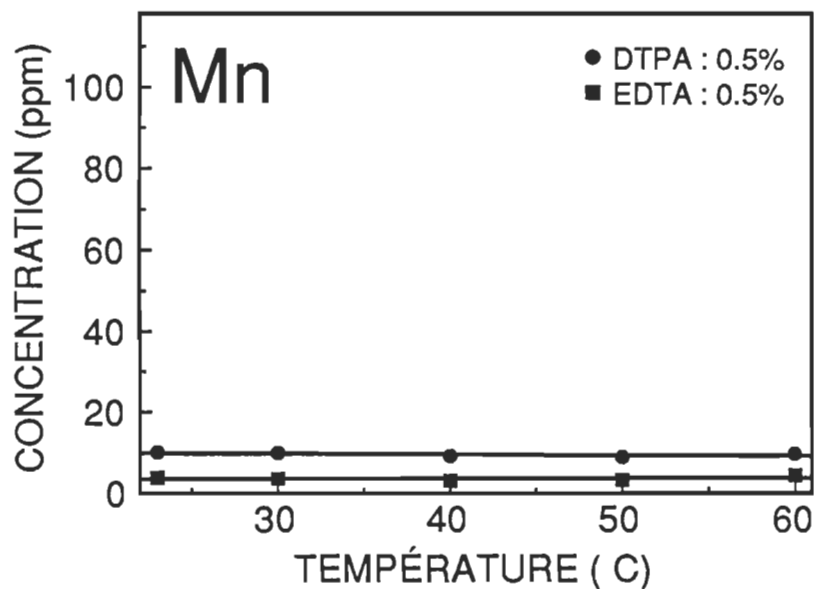


figure 4.13 Corrélation entre la température au prétraitement et la concentration résiduelle en manganèse

rétenion de 15 minutes et une consistance de 3%. Il est donc possible d'abaisser la température au stade de chélation, sans toutefois atténuer l'efficacité de séquestration du manganèse par les agents DTPA et EDTA. Cette constatation nous permet d'entrevoir une réduction des coûts énergétiques pour une usine de pâtes et papiers.

4.1.2.3- Effet du temps de rétention

La figure 4.14 illustre la corrélation entre le temps de rétention à l'étape du

prétraitement et la concentration du manganèse présente dans la pâte à la fin de celle-ci. La séquestration a été étudiée pour des temps de rétention allant de 5 minutes à un temps maximal de 30 minutes. Une concentration de 0.2% en agents séquestrants a été choisie pour permettre une diminution de 50% du contenu en manganèse dans la pâte. On constate que la concentration en manganèse après l'étape de chélation demeure sensiblement la même pour ces agents entre 5 et 30 minutes de rétention, à 60°C de température et à 3% de consistance. On peut conclure que la réaction de chélation est très rapide. Elle se produit dans les premières minutes de contact entre l'agent séquestrant et la pâte.

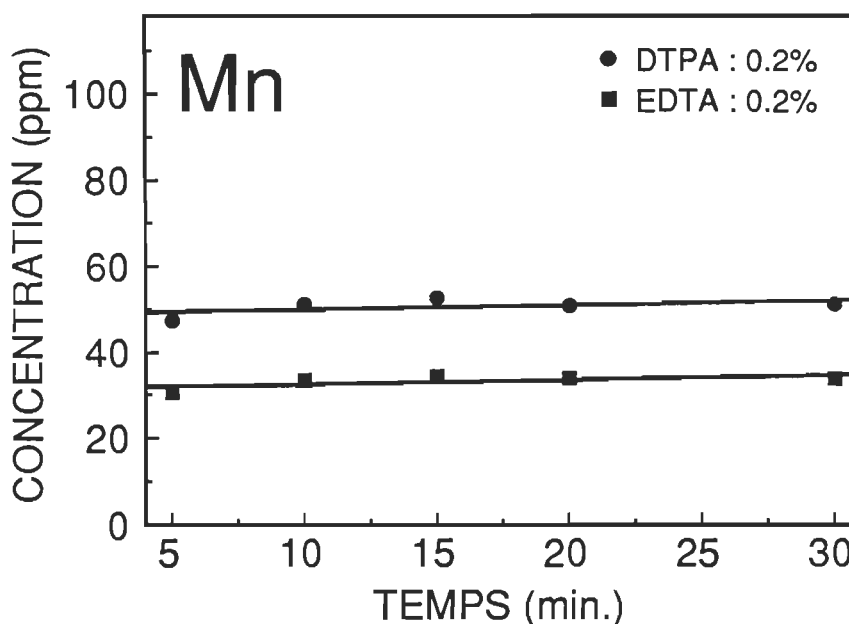


figure 4.14 Corrélation entre le temps de rétention du prétraitement et la concentration résiduelle en manganèse

4.1.2.4- Effet du pH à la chélation

Les figures 4.15 à 4.17 illustrent la relation entre le pH au prétraitement et la concentration résiduelle en manganèse dans la pâte après l'étape du prétraitement pour les agents DTPA, EDTA, et DTPMPA (sel et acide). La concentration de ces produits est de 0.4% et la chélation a été effectuée à une consistance de 3% et à une température de 60°C pendant une période de 15 minutes. Le pH initial est de 5.0 et une quantité d'hydroxyde de sodium était ajoutée pour augmenter le pH.

La figure 4.15 démontre que la réduction de la concentration en ions manganèse atteint un maximum à un pH compris entre 7 et 8 en utilisant l'agent DTPA à l'étape de séquestration. Les chélates DTPA-Mn se forment plus aisément dans cette gamme de pH puisque les ligands sont libérés et se combinent fortement avec le manganèse.

La figure 4.16 démontre une efficacité de séquestration constante pour des pH situés entre 5 et 8 et une décroissance rapide de cette efficacité pour des pH situés entre 8 et 10 lorsque l'EDTA est utilisé au prétraitement. L'EDTA se combine fortement avec le calcium à pH alcalin, éliminant ainsi toute possibilité de former des chélates avec le manganèse.

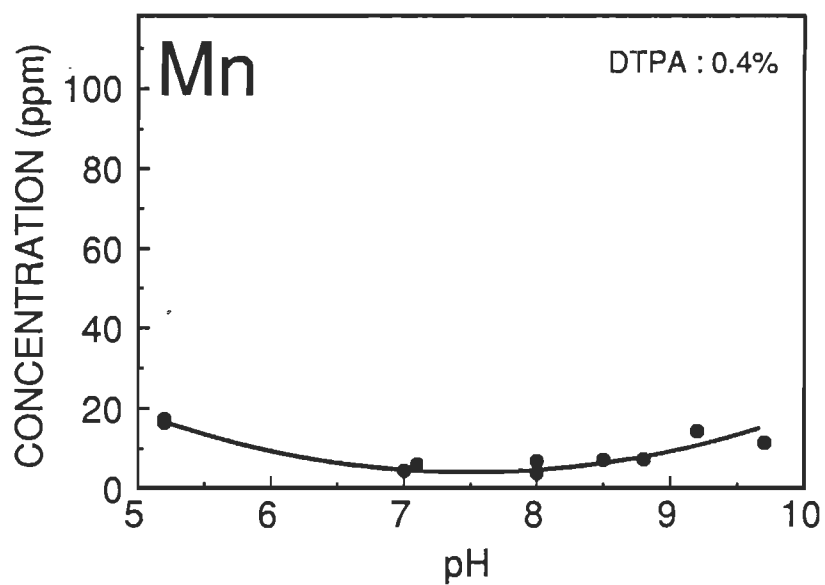


figure 4.15 Relation entre la concentration résiduelle en manganèse et le pH du prétraitement au DTPA

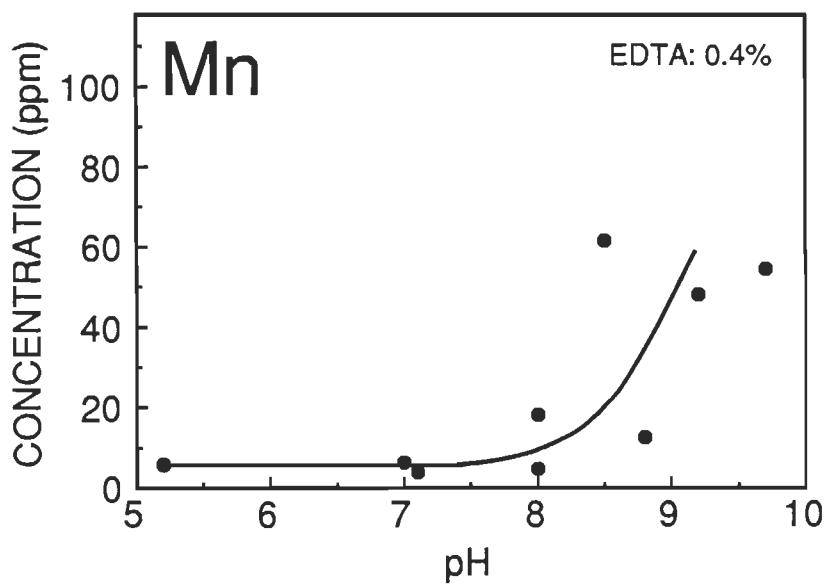


figure 4.16 Relation entre la concentration résiduelle en manganèse et le pH du prétraitement à l'EDTA

La figure 4.17 montre, pour le produit DTPMPA, une augmentation de l'efficacité de séquestration en augmentant le pH de 5.3 à 10. La même tendance est observée avec un pH variant de 4 et 10 en utilisant le produit DTPMPA sous sa forme acide. Puisque la concentration en agent actif est supérieure dans le produit acide que dans le produit pentasodique, l'efficacité de séquestration de ce dernier est atténuée considérablement. Les produits méthylènephosphonés sont donc très efficaces pour la séquestration du manganèse en milieu alcalin.

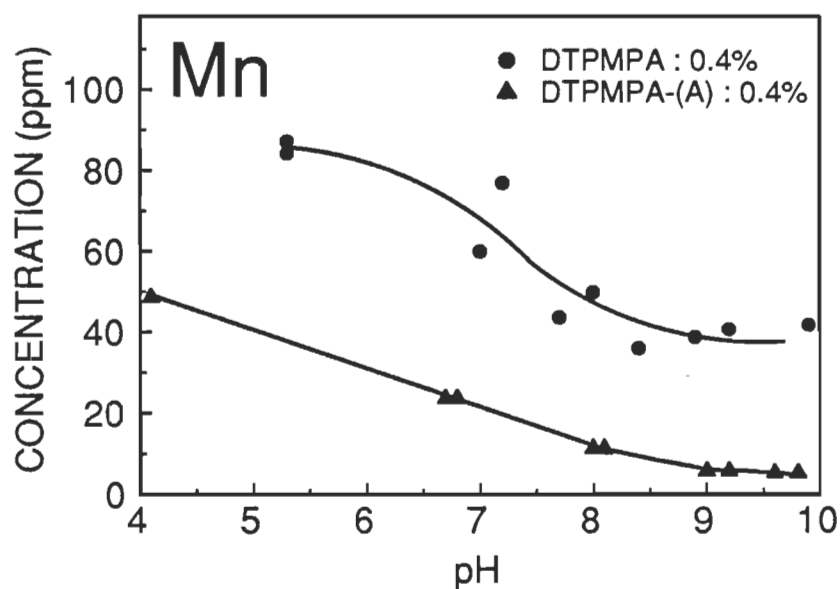


figure 4.17 Relation entre la concentration résiduelle en manganèse et le pH du prétraitement au DTPMPA

Par sa grande efficacité de séquestration du manganèse à pH élevé, le DTPMPA acide, se veut un agent de remplacement du DTPA. L'étape de prétraitement pourrait être éliminée si le DTPMPA était incorporé à l'étape de blanchiment au peroxyde alcalin.

4.2- Essais de blanchiment

Cette partie de l'étude vise à déterminer l'influence du prétraitement de la pâte à haut rendement avant le blanchiment au peroxyde d'hydrogène. Les agents séquestrants du DTPA et EDTA ont été choisis pour ces essais car ceux-ci ont montré la meilleure efficacité de séquestration. Les paramètres qui ont été mesurés pour déterminer l'efficacité de l'étape de chélation sont : la blancheur ISO, la coordonnée b^* et le peroxyde consommé.

4.2.1.- Effet de la chélation sur les propriétés optiques

Cette partie traitera des résultats obtenus au niveau de la blancheur, de la coordonnée b^* et du peroxyde consommé lors des essais de blanchiment avec l'application de 2% de peroxyde d'hydrogène. Dans la présentation des graphiques, la lettre C correspond au contrôle (pâte reçue). La lettre Q correspond à l'étape de chélation et la lettre P correspond à l'étape du blanchiment au peroxyde

d'hydrogène. Les indices DTPA et EDTA indiquent l'agent séquestrant utilisé à l'étape de prétraitement.

4.2.1.1- La blancheur ISO

La figure 4.18 illustre les blancheurs ISO pour les différents types de pâtes présentées en abscisse. Les résultats démontrent que le prétraitement d'une pâte au moyen de ces agents conventionnels n'affecte pas la blancheur de celle-ci. La pâte prétraitée permet un gain de blancheur de 17% comparativement à 8% pour la pâte non-prétraitée après l'étape de blanchiment. Le peroxyde d'hydrogène est plus disponible pour l'action du blanchiment lorsque les ions métalliques sont éliminés de la pâte à l'étape de la chélation.

4.2.1.2- La coordonnée b*

La figure 4.19 illustre la coordonnée b* pour les différents types de pâtes présentés en fonctions des traitements. La coordonnée b* de la pâte augmente légèrement lors de l'étape de chélation. La pâte subit un léger jaunissement lors du prétraitement de celle-ci. Cependant la pâte prétraitée montre une valeur b* inférieure à la pâte écrue après l'étape du blanchiment.

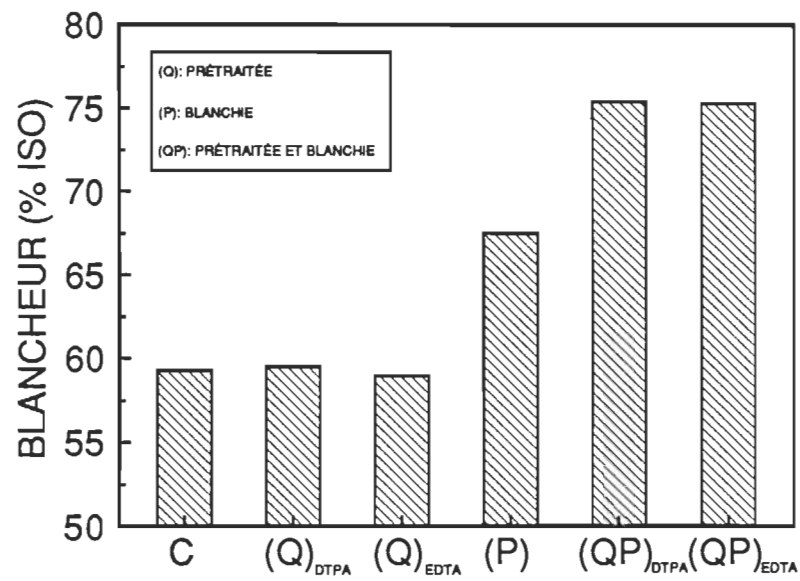


figure 4.18 Blancheurs ISO pour les pâtes écrue, Q, P, et QP

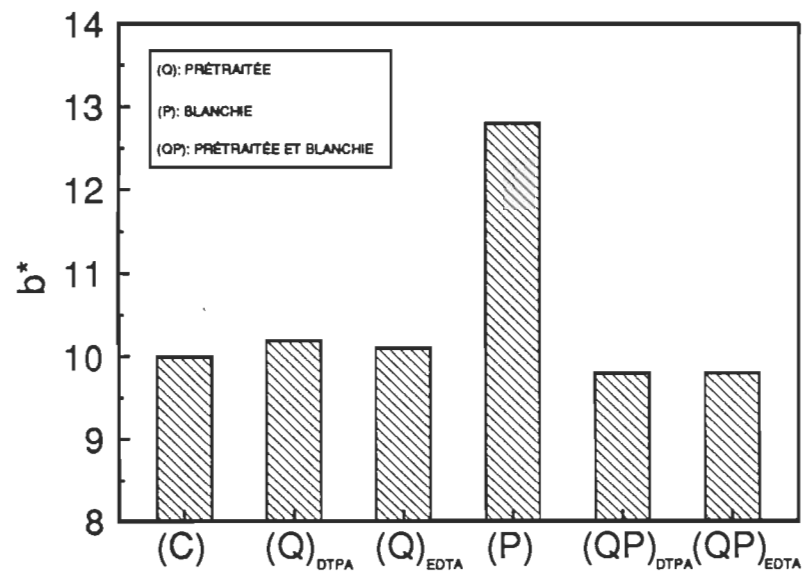


figure 4.19 Coordonnées b* pour les pâtes écrue, Q, P, et QP

La pâte blanchie(P) subit un noircissement causé par l'alcali (Darkening Brightness). Puisque le peroxyde d'hydrogène est consommé en grande partie par l'action catalytique des ions métalliques, l'hydroxyde ne permet plus de générer les ions perhydroxyles nécessaires à l'oxydation des groupements chromophores de la lignine. L'hydroxyde de sodium agit directement sur la fibre pour provoquer ce noircissement.

La figure 4.20 illustre le pourcentage de peroxyde consommé lors du blanchiment des pâtes en fonction des traitements. La lettre P indique une étape de blanchiment au peroxyde. Les codes QP_D et QP_E indiquent une étape de chélation (Q) suivie d'une étape de blanchiment (P) avec incorporation de DTPA (D) ou EDTA (E). On observe une consommation totale du peroxyde lorsque la pâte ne subit pas de prétraitement. Une diminution considérable du peroxyde consommé est observée pour une pâte qui a subi l'étape de chélation avant blanchiment. On peut également constater sur cette figure un niveau de peroxyde consommé légèrement supérieur lorsque le DTPA est utilisé au prétraitement comparativement à l'EDTA. L'incorporation des agents séquestrants à la liqueur de blanchiment n'affecte aucunement le niveau de peroxyde consommé.

La chélation des pâtes avant blanchiment est donc une étape critique, surtout s'il y a recirculation de la liqueur de blanchiment. Les économies en peroxyde

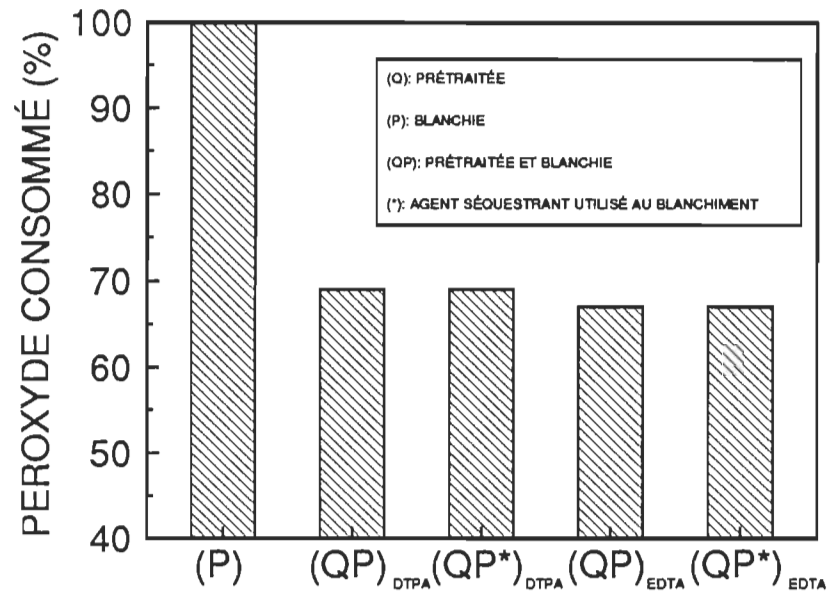


figure 4.20 Pourcentages de peroxyde consommé pour les pâtes P, QP_D et QP_E

d'hydrogène sont considérables et la blancheur finale est supérieure tout en réduisant la teinte jaune de la pâte.

4.2.2- Mesures de l'efficacité de blanchiment pour les pâtes écruées et prétraitées

Cette section est divisée en deux parties. Une première partie traite du blanchiment au peroxyde et le second du blanchiment à l'hydrosulfite. Trois types de pâtes sont étudiées, soient une pâte non-prétraitée, et des pâtes prétraitées avec des charges d'EDTA de 0.3% et 0.5% étant donné qu'une séquestration élevée

(95%) du manganèse est obtenue avec 0.3% d'EDTA.

4.2.2.1- Blanchiment au peroxyde

La blancheur ISO et la coordonnée b^* ont été mesurées afin d'observer la variation sur l'efficacité de blanchiment au peroxyde, avec et sans prétraitement.

4.2.2.1.1- Blancheur ISO

La figure 4.21 illustre la relation entre le niveau de blancheur finale et les concentrations de peroxyde ajoutées et consommées pour les pâtes écru et prétraitée. Pour une pâte non traitée, une blancheur maximale de 71% est atteinte lorsqu'une charge de 2% de peroxyde est appliquée à la pâte. Le niveau de blancheur finale chute lorsqu'une charge plus importante est appliquée. La présence d'ions métalliques expliquent cette diminution : le peroxyde se décompose avec les ions présents. Le rapport NaOH/peroxyde étant maintenu à 1 pour toutes les charges de peroxyde, la quantité d'alcalinité nécessaire au blanchiment augmente avec la charge de peroxyde et occasionne un jaunissement de la pâte. L'on observe que des gains de blancheurs identiques sont obtenus entre les pâtes prétraitées avec 0.3%. Des résultats identiques ont été obtenus avec 0.5% en EDTA.

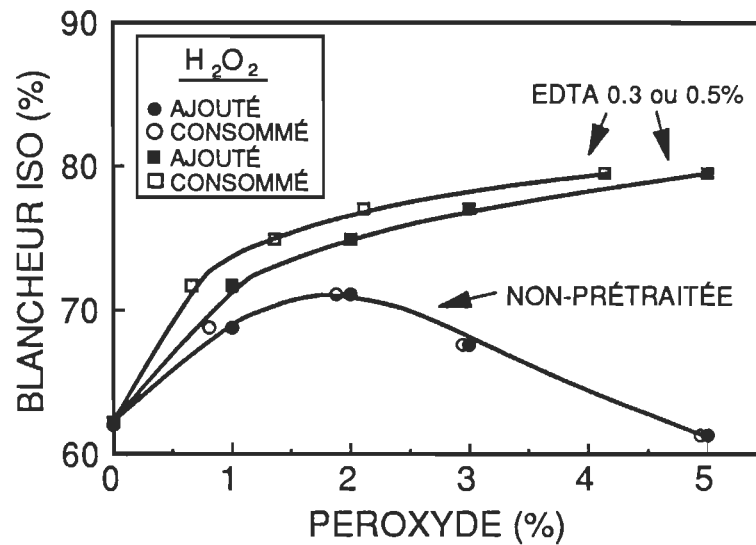


figure 4.21 Relation entre la blancheur ISO et le peroxyde ajouté et consommé

4.2.2.1.2- La coordonnée b^*

La figure 4.22 illustre la relation entre la coordonnée b^* et les différentes charges de peroxyde appliquées. Avant le blanchiment, la coordonnée b^* est légèrement supérieure lorsque la pâte a subi un prétraitement. La coordonnée b^* de la pâte écrue s'accroît lorsque la charge de peroxyde augmente tandis que la tendance inverse est observée pour la pâte prétraitée. On observe aucune différence entre les pâtes prétraitées avec 0.3 et 0.5% EDTA.

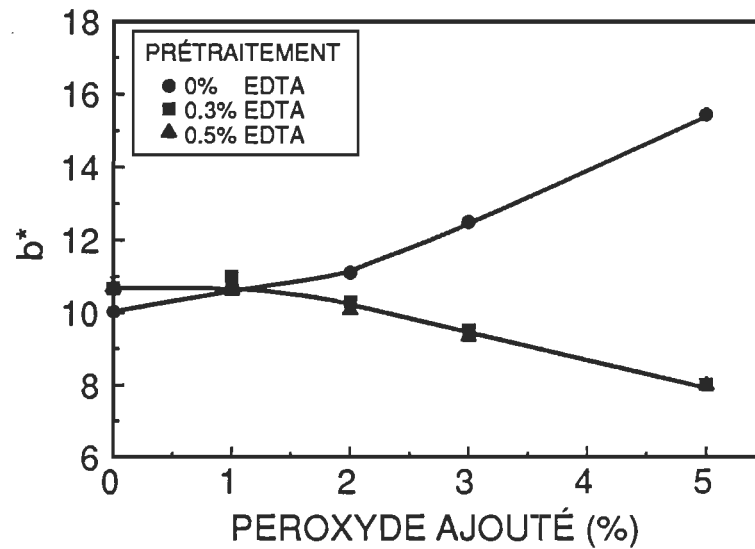


figure 4.22 Relation entre la coordonnée b^* et le peroxyde ajouté

La présence d'ions métalliques explique cette augmentation : le peroxyde se décompose avec les ions présents. Le rapport NaOH/péroxyde étant maintenue à 1 pour toutes les charges de peroxyde, la quantité d'alcalinité nécessaire au blanchiment augmente avec la charge de peroxyde et occasionne un jaunissement de la pâte.

4.2.2.2- Blanchiment à l'hydrosulfite

La figure 4.23 montre le niveau de blancheur ISO après l'étape de

blanchiment à l'hydrosulfite (Y) pour les diverses pâtes. Des blanchiments conventionnels ont été effectués avec des consistances de 3 et 10%. Une blancheur finale de 68% ISO est obtenue pour toutes les pâtes étudiées. L'incorporation d'une étape de chélation avant blanchiment à l'hydrosulfite de sodium n'est pas nécessaire pour ce type de PTM. De plus, des pâtes blanchies à des consistances de blanchiment de 3% et 10% ne montrent aucune différence notable de blancheur pour cette pâte thermomécanique.

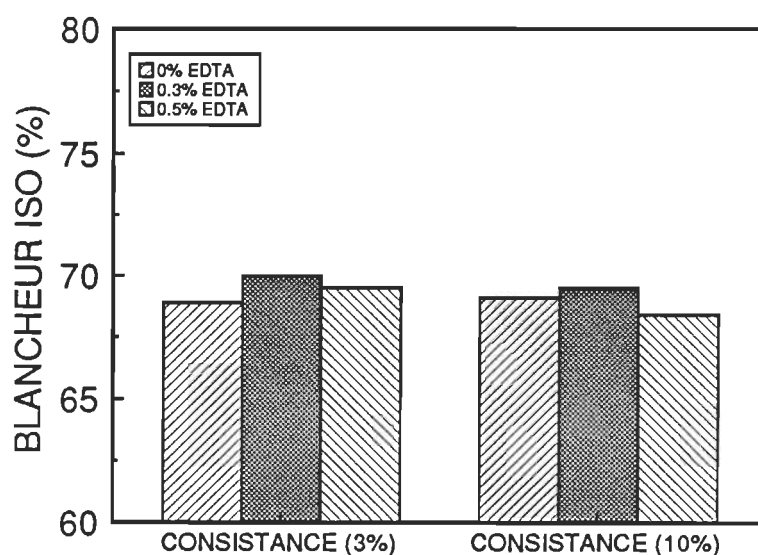


figure 4.23 Blancheurs obtenues après le stade Y pour des pâtes prétraitées

5.- ANALYSE DE RENTABILITÉ DE L'INCORPORATION D'UN STADE DE PRÉTRAITEMENT

5.1- Analyse des coûts de blanchiment

Pour cette analyse, les coûts des produits chimiques présentés dans le tableau 5.1 ont été tirés de Chemical Marketing Reporter (septembre,1992).

PRODUIT	COÛT (\$US/kg)
Na_2SiO_3	0.1819
MgSO_4	0.3527
EDTA	1.1243
NaOH	0.6956
H_2O_2	1.5102

Tableau 5.1 Coûts des produits utilisés pour le blanchiment au peroxyde

La relation entre les coûts de blanchiment et les niveaux de blancheur atteints est illustrée à la figure 5.1. Pour la pâte thermomécanique étudiée, une

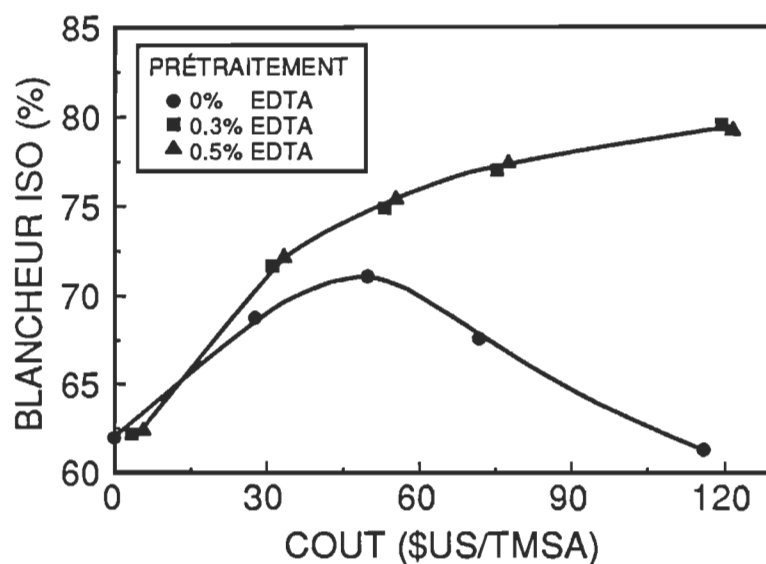


figure 5.1 Relation entre la blancheur ISO et le coût de blanchiment

blancheur maximale de 71% est obtenue si aucune étape de prétraitement n'est effectuée. Une baisse du niveau de blancheur est observée pour des concentrations de peroxyde supérieures à 2%. Le rapport NaOH/péroxyde explique cette variation. Ce rapport est idéal pour des concentrations en peroxyde de 0 à 2.0%. Lorsque la charge en peroxyde dépasse 2%, ce rapport doit être diminué afin d'éviter une surconcentration en NaOH qui provoquerait le jaunissement de la pâte.

Pour une blancheur de 71% ISO, la figure 5.1 démontre que le coût de blanchiment d'une pâte prétraitée est presque deux fois moindre que celui de la

pâte écrue pour cette PTM.

Une blancheur supérieure à 71% ISO demande obligatoirement un prétraitement de la pâte. Les coûts de blanchiment sont légèrement supérieurs pour la pâte prétraitée avec 0.5% EDTA par rapport à celle prétraitée avec 0.3% EDTA.

5.2- Équipements

La figure 5.2 illustre le diagramme d'écoulement pour une séquence QP (chélation(Q) + blanchiment au peroxyde(P)). La pâte est d'abord mélangée avec le produit séquestrant avant son acheminement à la tour à haute densité. La pâte est ensuite lavée et pressée à l'aide d'une presse à vis de lavage par déplacement afin d'éliminer tous les ions chélatés. La pâte est ensuite déchiquetée. L'addition du peroxyde s'effectue dans un mélangeur avant la tour de blanchiment. À la fin de la séquence de blanchiment, la pâte est neutralisée dans un cuvier avec du SO_2 .

Le choix de la presse

Il existe plusieurs types de presses sur le marché. La presse à double toile, la presse à vis, et la presse à vis de lavage par déplacement forment la majorité des presses modernes utilisées dans l'industrie. Ces presses peuvent, soit éliminer l'eau

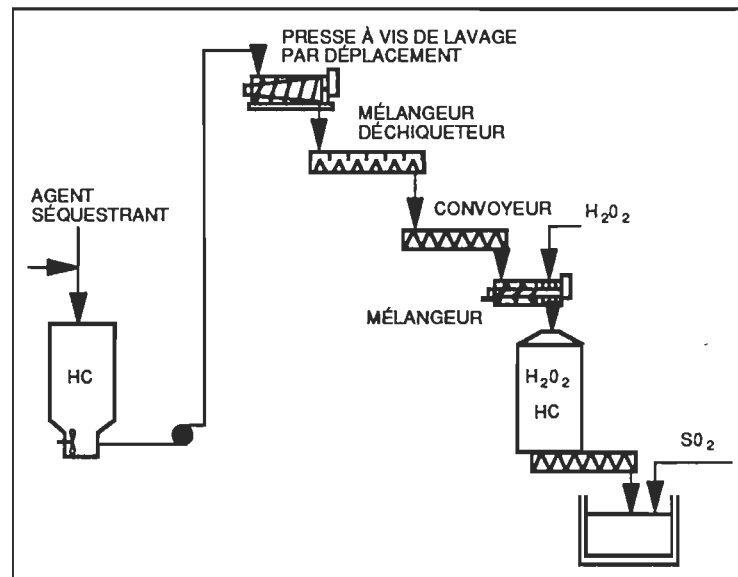


figure 5.2 Diagramme d'écoulement d'un procédé de blanchiment au peroxyde ayant une étape de prétraitement de la pâte

de la pâte, soit laver et éliminer simultanément l'eau de la pâte. Lorsqu'il y a lavage de la pâte à la presse, l'eau est injectée à l'intérieur de la presse à un certain débit. Ceci nécessite donc une consommation supplémentaire en eau. Les coûts de ces presses peuvent varier considérablement dépendant de la quantité de pâte à traiter. Cependant, l'ordre décroissant des coûts des presses est donné ci-dessous est indépendant de la production de pâte.

PRESSE À DOUBLE TOILE >> PRESSE À VIS (LD) > PRESSE À VIS (STD)

Presse à double toile

Ce type de presse épaissit la pâte à basse consistance par injection pressurisée et par entraînement entre deux toiles continues filtrantes, similaires aux toiles de machines à papier. Elle possède une grande capacité de pressage. Selon la documentation provenant de la compagnie Kvaerver-Hymac, pour des consistances d'entrée de la pâte de 2.0 et 5.0%, cette presse permet d'atteindre des consistances de sortie de 35 et 57% respectivement. Cependant, le coût de ce type de presse est plus élevé que les autres types de presses.

Presse à vis

Cette presse permet d'atteindre des consistances de sortie de la pâte de 30% et plus. La compression permettant l'élimination de l'eau de la pâte est obtenue grâce à l'augmentation du diamètre de l'arbre et la diminution du pas de la vis. Le lavage de la pâte se fait par épaissement de cette dernière. Le coût de ce type de presse est considérablement moindre que la presse à double toile.

Presse à vis de lavage par déplacement

Cette presse ressemble à la presse standard mais possède, de plus, une

zone de lavage dans un canal muni d'une vis. De l'eau est injectée dans la pâte par l'intermédiaire de l'arbre de la vis et poussée à travers la pâte par une pression hydraulique. L'efficacité de lavage (calculée à partir de l'élimination des ions chélatés et des matières extractibles) , est plus élevée pour ce genre de presse à comparer à la presse à vis standard. Par contre, elle entraîne une consommation d'eau plus importante, le traitement de l'eau de lavage et un coût plus élevé à l'achat.

La presse à vis de lavage par déplacement est une presse qui peut presser la pâte à des consistances allant jusqu'à 35%(29). Des études antérieures ont démontré que, pour une PTM provenant d'espèces de bois de l'est du Canada, le fait de presser la pâte à 30% comparativement à 40% n'avait aucun impact sur la blancheur finale de la pâte(30). Basé sur cette information, le choix d'une presse à vis de lavage par déplacement serait un compromis acceptable. Sa grande capacité de lavage et sa consistance de sortie acceptable justifie son choix. Son coût à l'achat est considérablement moindre que celui de la presse à double toile.

Un seul équipement supplémentaire est requis pour l'addition d'un stade de prétraitement (Q). Ce dernier est relativement dispendieux et consomme une grande quantité d'eau. Il faudra donc songer au traitement de cette eau de lavage. Est-ce possible de recirculer une eau contaminée d'ions séquestrés? Il est très peu

probable que l'on puisse recirculer cette eau sans qu'elle passe par un stade de traitement. Les produits séquestrants (DTPA et EDTA) sont **très polluants** ayant un apport considérable en DCO (~600000 ppm) et en DBO₅ (~100000 ppm). Il faudra acheminer ces eaux vers un système de traitement des effluents. Ceci engendrera des coûts supplémentaires pour l'usine.

Lors de futurs projets, il faudrait effectuer des essais de pressage afin de pouvoir comparer la presse à vis standard à celle de lavage par déplacement. Il s'agirait de comparer l'élimination du contenu ionique de la pâte et de vérifier le gain de blancheur obtenu après un stade de blanchiment au peroxyde. Ces essais auraient pour but de vérifier s'il est possible de remplacer la presse à vis de lavage par déplacement par une presse à vis standard. Cette transformation aurait pour effet de diminuer la consommation en eau et, par conséquent, réduire la quantité d'eau à traiter.

6- CONCLUSION

Cette étude avait pour but d'optimiser l'étape de prétraitement en choisissant le ou les agents séquestrants les plus efficaces.

La séquestration

Les résultats obtenus montrent que la séquestration du fer est très difficile lorsque la concentration en fer se situe en dessous de 30 ppm.

Le contenu en cuivre est abaissé à 1.5 ppm au plus. La diminution de la concentration en cuivre est rapide. Une concentration de 0.2% des produits DTPA et EDTA permet d'atteindre une séquestration maximale du cuivre.

Les produits contenant le DTPA ou l'EDTA séquestrent très bien le manganèse. Par contre, l'EDTA possède un pouvoir de séquestration supérieur au DTPA. Le produit [EDTA+NTA] possède une efficacité de séquestration supérieure au produit [DTPA+DTTA]. Les produits méthylènes phosphonés ont une efficacité de séquestration faible pour ce métal en comparaison avec les produits DTPA et

L'effet des paramètres de prétraitement

La consistance, la température, et le temps de rétention à l'étape de prétraitement n'affectent pas la chélation du manganèse par les agents conventionnels. Un pH situé entre 7 et 8 est idéal pour optimiser la chélation du manganèse par le DTPA. Un pH situé entre 5 et 8 est idéal lorsque l'EDTA est l'agent utilisé. Les produits méthylènes phosphonés voient leur efficacité de séquestration s'accroître considérablement lorsque le pH est augmenté aux pH alcalins (de 8 à 10).

Essais de blanchiment

Le prétraitement d'une PTM améliore le gain de blancheur de cette pâte après l'étape de blanchiment. Le peroxyde consommé est inférieur lorsqu'il y a une étape de prétraitement avant le stade de blanchiment. La coordonnée b^* de la pâte est atténuée lors de l'étape de blanchiment d'une pâte prétraitée contrairement à une pâte non prétraitée. Une concentration d'EDTA de 0.3% suffit pour atteindre un gain de blancheur maximal.

Les coûts diminuent de près de la moitié pour le blanchiment d'une pâte prétraitée. Un prétraitement d'une PTM devient obligatoire lorsque un gain de

blancheur supérieur à 11 points ISO est visé.

Il n'existe aucun avantage à incorporer une étape de chélation avant le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium pour ce type de PTM. Les pâtes blanchies à des consistances de 3% et 10% montrent des gains de blancheur identiques pour ce type de PTM.

7- RÉFÉRENCES

1. Heslop, R.B., Robinson, P.L., "Chimie Inorganique, Traduction de la 3^e édition" Chapitre 30; 601-623 (1973).
2. Cotton, F.A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", fourth edition, editor John Wiley & Sons, Chapter 3; 61-106 (1980)
3. Cotton, F.A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", fourth edition, editor John Wiley & Sons, Chapter 20 & 21; 619-821 (1980).
4. Bambrick D.R., "Effect of DTPA on Reducing Peroxide Decomposition", J. Tappi, 68 (6); 96-100 (1985).
5. Andrews, D.H. " The Bleaching of Mechanical Pulps Part I : Bleaching Theory ", Mechanical Pulping Course; 195-200 (1982).
6. Gagné, C., Blanchiment des pâtes Mécaniques et Chimico-thermomécaniques", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières (1988) (125 pages).
7. Bailey, C.W. and Dence, C.W., " Reactions of alkaline Hydrogen Peroxide with Softwood Lignin Model Compounds, Spruce Milled-Groundwood Lignin and Spruce Groundwood ", TAPPI, 52 (3); 491-500 (1969).
8. Kindron, R.R., " The Bleaching of Mechanical Pulps Part I. "Bleaching Theory , Mechanical Pulping Course, CPPA, (1985).
9. Michalowski R.J. & Christiansen S.H., " New Process Allows Silicate-Free Bleaching of Mechanical Pulps", Pulp & Paper, 62 (6); 76 (1988).
10. Gagné, C., Barbe, M.C., Daneault, C., " Comparaison de Procèdes de Blanchiment de Pâtes Mécaniques et Chimico-thermomécaniques ", Conférence Technologique Estivale, Pointe-au-Pic, 11-22 (juin 88); Entretiens Jacques-Cartier, Montréal, 14-21 (octobre 1988).

11. Kindron R.R., " High Consistency, Low Temperature Optimize TMP Peroxide Bleaching", Pulp & Paper, 54 (11); 127-130 (1980).
12. Dodson M.G., " Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps"; Abs. The Peroxygen People (10 pages).
13. Basciano C.R., " Importance of Chemical Pretreatment on the Hydrogen Peroxide Brightening of Mechanical Pulps", CPPA 76th annual meeting; A7-A18 (1990)
14. Colodette J.L., " Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical & Chemimechanical Pulps, Part 1", J. of Pulp & Paper Sci., 14 (6); J126-J132 (1988).
15. Gupta V.N., " Effect of Metal Ions on Brightness, Bleachability, & Colour Reversion of Groundwood", Pulp & Paper Canada, 71 (18); 69-77 (1970).
16. Williams M.D., " Brightness and Bleaching of Thermomechanical Pulps from different Radiata Pine Wood Samples", Appita, 41 (2); 138-140 (1988).
17. Gonzalez-Sierra G., " Decomposition of Peroxide in Groundwood Bleaching", CPPA/TAPPI International Pulp Bleaching Conference; 257-268 (June,1979).
18. Hart J.R., " Chelating Agents in the Pulp & Paper Industry", J.Tappi, 64 (3); 43-44 (1981).
19. Kuczynski K., " DTPMPA: Polyaminopolyphosphonic acid and its use in Paper related Processes ; Part 1", J. Tappi, 71 (6); 171-174 (1988).
20. Kuczynski K., " DTPMPA: Polyaminopolyphosphonic acid and its use in Paper related Processes ; Part 2", J. Tappi, 71 (8); 142-146 (1988).
21. Allison R.W., " Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps from Pinus Radiata", Appita, 36 (5); 362-370 (1983).
22. Ali T., " The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulps", Part 2, J. of Pulp & Paper Sci., 14 (2); J23-J27 (1988).
23. Ali T., " The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulps", Part 1, J. of Pulp & Paper Sci., 12 (6); J166-J172 (1986).

24. Strunk W.G., " Factors Affecting Hydrogen Peroxide Bleaching for High-Brightness TMP", Pulp & Paper, 54 (6); 156-161 (1980).
25. Gellerstedt G., " Brightness and Bleachability of Chemimechanical Pulps from Spruce", Svensk Papperstidning, (6); R68-R77 (1985).
26. Fairbank M., " The Role of Silicate in Peroxide Brightening", Tappi International Pulp Bleaching Conference; 224-230 (1988).
27. Kouk R.S., " Hydrogen Peroxide Key to better Pulp Bleaching", Abs. The Peroxygen People (3 pages).
28. Skoog, Douglas A., West, Donald M., "Principles of Instrumental Analysis", Second Edition, editor Saunders College, chapter 11, Atomic Spectroscopy; 301-334 (1980).
29. Simard,R., Morissette,L., Barbe,M.C., "Screw Press Washing of a Southern Pine CTMP", 1988 Pulping Conference, TAPPI Proceedings; 381-390 (1988).
30. Lafrenière,S., "Optimisation et comparaison de séquences de blanchiment de pâtes mécaniques et chimicomécaniques", Mémoire de maîtrise; (200 pages) (avril 1993).